Mit den Vorträgen und Diskussionen der 17. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft in Bad Oeynhausen vom 21.—22. 10. 1955

Band 146 April 1956 Heft 1–3

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY

JUN 1 '56

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Organ für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft. Zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER MARBURG/LAHN

JOACHIM STAUFF FRANKFURT/MAIN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

INHALT

Erbring, H. (Köln), Bericht über die 17. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft e. V. am 21. und 22. Oktober 1955 in Bad Oeynhausen 1

Aus dem Institut für chemische Technologie der Technischen Hochschule, München

Patat, F., Probleme der Polymerisationskinetik (mit 1 Abb. und 3 Tab.) 5
Diskussion 13

Aus dem Kautschukinstitut an der Technischen Hochschule Hannover

Scheele, Walter, Die Vulkanisation des Naturkautschuks durch Verbindungen der Thiuramreihe (mit 24 Abb.) 14
Diskussion 35

Aus der Forschungs-Abteilung der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken A.-G. Oberbruch, Rhld.

Bartunek, Richard, Über den wechselnden Gehalt der Natronlaugen an NaOH-Hydraten und die Ausbildung verschiedenartiger Röntgendiagramme von Natronzellulosen (mit 12 Abb. und 1 Tab.) 35
Diskussion 43

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig

Langhammer, G., Thermodiffusion in Lösungen hochmolekularer Stoffe (mit 7 Abb. und 1 Tab.) 44
Diskussion 48

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt am Main

Stauff, J., Denaturierung der Proteine . 48
Diskussion 50

Aus den Behringwerken, Marburg a. d. Lahn

Heide, K., Über die Lichtzerstreuung bei Gamma-Globulinen (mit 3 Abb. und 3 Tab.) 52
Diskussion 58

Institut de Biologie physico-chimique, Paris (Frankreich)

Dobry, A., Über die Aktivität der Gegenionen in kolloiden Lösungen (mit 6 Abb. und 5 Tab.) 59

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Zagreb, Kroatien (Jugoslawien)

Matijević, E. und Težak, B., Über die Fällungserscheinungen des Bariumsulfats in gemischten Lösungsmitteln (mit 12 Abb.) 65
Diskussion 73

Aus dem Indonesischen Kautschuk-Forschungs-Institut Bogor/Java (Indonesien)

Schoon, Th. G. F., Sekundäre Teilchen als Bauprinzip der dispersen Phase kolloider Systeme (vorläufige Mitteilung) 75
Diskussion 76

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mit 144 Abbildungen in 155 Einzeldarstellungen und 34 Tabellen

HELLMA
G · M · B · H ·
Glastechnische Werkstätten
MÜLLHEIM (BADEN)

Spezialität **Küvetten** jeder Art, säurebeständig verschmolzen, in höchster Präzision, aus Glas, Spezialgläser und Quarzglas, für Photo- und Spektrophotometrie, sowie verwandte Gebiete

Die **Kolloid-Zeitschrift** erscheint in Heften oder Doppelheften zu 4 bzw. 8 Druckbogen. 3 Hefte bilden einen Band zum Bezugspreis von DM 24,—. Jährlich erscheinen 5 Bände. Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten 20% Nachlaß. **Verlag:** Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35. **Anzeigen:** Dr. Karl Niedermayer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76

INHALT (Fortsetzung)

From the Department of Colloid Science, University of Cambridge (England)

Schulman, J. H., Waterhouse, R. B. and Spink, J. A., Adhesion of Amphipathic Molecules to Solid Surfaces (with 21 figures and 1 table) 77
Diskussion 95

Aus dem Institut Pasteur, Paris (Frankreich)

Dervichian, D. G., Adsorption in wäßrigen Phasen und van der Waalssche Kräfte (mit 16 Abb. und 1 Tab.) . . . 96
Diskussion 107

Grießbach, R. und Richter, A. (Wolfen Kr. Bitterfeld), Ionenaustauscher als hochdisperse Systeme und ihre Wirkung auf kolloide Stoffe (mit 7 Abb. und 3 Tab.) 107

Service de Chimie-Physique, Institut Pasteur, Paris (France)

Bourgoin, D. et Joly, M., Nouvelles recherches sur le mécanisme de gélification (avec 7 figures) 121
Diskussion 133

Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der Lorand Eötvös-Universität Budapest (Ungarn)

Buzágh, A., Über den Einfluß des Gefrierens auf die Peptisierbarkeit der Gele (mit 6 Abb. und 1 Tab.) 133
Diskussion 139

From the Koninklijke/Shell-Laboratorium (N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij) Amsterdam (Holland)

Schwarz, N. and Bezemer, C., A New Equation for the Size Distribution of Emulsion Particles I. (with 4 figures and 2 tables) 139

From the Koninklijke/Shell-Laboratorium, (N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij) Amsterdam (Holland)

Bezemer, C. and Schwarz, N., A New Equation for the Size Distribution of Emulsion Particles II. (with 3 figures and 4 tables) 145
Diskussion 151

Aus der Wissenschaftlichen Abteilung der Membranfilter-Gesellschaft, Sartorius-Werke A.G. & Co., Göttingen

Maier, K. H., Aerosolfiltration mit Hilfe von Membranfiltern (mit 5 Abb. und 3 Tab.) 151
Diskussion 156

Aus dem Landmaschineninstitut der Universität Göttingen

Eichborn, Johann-Ludwig von, Strömungsprobleme bei Aerosolen und Aerosolpartikeln. VI 157

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Rhein.-Westf. Techn. Hochschule Aachen

Jenckel, E. und Lillin, H. v., Über die elektrische Leitfähigkeit und die selektive Wirkung eines Anthranilsäure enthaltenden Austauschers (mit 8 Abb. und 6 Tab.) 159
Diskussion 174

Diesem Heft liegt ein Prospekt des Verlages **Dr. Dietrich Steinkopff,** Darmstadt, bei.
Wir bitten unsere Leser um Beachtung!

66 19454

QD549
K92
v.146-147

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften

Band 146 April 1956 Heft 1/3

Bericht über die 17. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft e. V. am 21. und 22. Oktober 1955 in Bad Oeynhausen

Von H. Erbring (Köln)

(Eingegangen am 20. Januar 1956

Begrüßungsabend

Am Abend des 20. Oktober versammelten sich die in Oeynhausen eingetroffenen Teilnehmer der Hauptversammlung zu einem inoffiziellen Begrüßungsabend im Kleinen Kurhaus. Es waren annähernd 200 Personen erschienen.

1. Sitzung

am Freitag, dem 21. Oktober 1955, im Kurtheater des Staatsbades Oeynhausen. Beginn: 9,15 Uhr.

Vorsitzender: Herr Erbring.

Der Vorsitzende eröffnet die Versammlung mit den Worten:

Meine Damen und Herren!

Hiermit eröffne ich unsere diesjährige Arbeitstagung. Es ist die siebzehnte seit Bestehen der Gesellschaft und die vierte seit Wiedergründung der Gesellschaft nach dem Kriege.

Ich heiße Sie alle herzlich willkommen, Mitglieder der Gesellschaft wie Gäste, gleichgültig, ob aus dem Osten oder Westen unseres geteilten Deutschland. In gleicher Weise heiße ich herzlich willkommen unsere Ehrengäste aus dem Ausland. Viele von Ihnen sind uns und unseren Tagungen bereits treue Freunde geworden. Sie werden auch in diesem Jahre wieder aus Ihren Forschungsgebieten berichten. Wir sind überzeugt, daß gerade diese Diskussionen wieder wie bei den zurückliegenden Tagungen besonders anregend verlaufen werden. Ich danke Ihnen daher auch für Ihre diesjährige Mitarbeit. Die Arbeitstagungen unserer Gesellschaft waren von jeher dadurch ausgezeichnet, daß in besonderem Maße die internationale Verbundenheit des Fachgebietes, das wir vertreten, in den Vordergrund gestellt wurde. Es war dies auf den Tagungen unseres langjährigen Vorsitzenden Wolfgang Ostwald der Fall, und auch ich als sein Nachfolger sehe es als meine ehrenvollste Aufgabe an, diese Gepflogenheit beizubehalten.

Wenn ich von unseren ausländischen Ehrengästen zwei Vertreter namentlich begrüßen möchte, so hat dies seine besondere Bewandtnis. Es ist dies zunächst Herr Professor Samec-Ljubljana. Lieber Herr Samec! Wir danken Ihnen, daß Sie trotz Ihres nicht mehr „jugendlichen" Alters zu uns gekommen sind, um unserer Tagung beizuwohnen. Vor knapp einem Jahr konnten Sie auf eine 50jährige Tätigkeit als Forscher auf Ihren Arbeitsgebieten zurückblicken, in deren Verlauf Sie mehr als vier Jahrzehnte in bevorzugtem Maße sich kolloidwissenschaftlichen Studien widmeten, besonders auf dem Sie immer wieder interessierenden Gebiet der Kolloidchemie der Stärke. Als Vorsitzender unserer Gesellschaft hatte ich bereits die Freude, in der Chemikerzeitung Ihres Landes aus diesem Anlaß eine kurze historische Würdigung der Bedeutung Ihrer Arbeiten für die Entwicklung der Kolloidwissenschaft zu bringen. Ich darf Sie heute nochmals zu Ihrem 50jährigen Forschungsjubiläum namens der Gesellschaft herzlich beglückwünschen. Mögen Ihnen weitere Jahre erfolgreicher Tätigkeit beschieden sein!

Als zweiten unserer ausländischen Freunde möchte ich besonders begrüßen Herrn Professor Buzágh-Budapest. Wir freuen uns, daß Sie, lieber Herr Buzágh, zum ersten Male nach dem Kriege wieder zu uns kommen konnten. Wir sind alte Freunde seit Ihrer Tätigkeit in den Laboratorien von Wolfgang Ostwald und Herbert Freundlich. Wir kennen Sie auch aus Ihrem Buch „Kolloidik". Wir freuen uns, daß wir nunmehr zu Ihnen den direkten persönlichen Gedankenaustausch wieder aufnehmen können.

Ich begrüße ferner alle unsere weiteren ausländischen Redner: Herrn Professor Schulman-Cambridge, Frau Dr. Dobry-Duclaux sowie die Herren Dr. Dervichian und Dr. Joly-Paris, Herrn Professor Schoon-Bogor, Herrn Dr. Matijevic-Zagreb und Herrn Dr. Bezemer-Amsterdam. Wir danken Ihnen, daß Sie unserer Einladung zu Vorträgen Folge geleistet haben.

Des weiteren begrüße ich Herrn Professor Griessbach-Wolfen, dem in diesen Tagen die Clemens-Winkler-Medaille der Chemischen Gesellschaft der Deutschen Demokratischen Republik verliehen wurde. Die Kolloid-Gesellschaft gratuliert Ihnen, lieber Herr Griessbach, zu dieser ehrenvollen Auszeichnung. Nicht minder begrüße ich schließlich alle deutschen Redner, die aus den verschiedensten Gebieten reiner und angewandter Kolloidwissenschaft, und hier aus ihren Spezialrichtungen, zu uns sprechen werden.

Ich begrüße ferner die Herren Vertreter befreundeter Gesellschaften, insbesondere Herrn Professor Patat als Vertreter der Gesellschaft Deutscher Chemiker sowie der Deutschen Bunsengesellschaft und Herrn Professor Kroepelin als Vertreter der Deutschen Rheologen-Vereinigung.

Meine Damen und Herren! Unsere diesjährige Arbeitstagung ist durch zwei besondere äußere Kennzeichen bestimmt. Wir haben uns zum erstenmal seit Bestehen der Gesellschaft zu einem eigenen Kongreß zusammengefunden. Das heißt, wir haben zum erstenmal darauf verzichtet, unsere Zusammenkunft zeitlich eng an die Tagung unserer großen Muttergesellschaften, wie der Gesellschaft Deutscher Chemiker oder der Naturforscher und Ärzte, anzugliedern. Der Grund war, daß wir einerseits darauf verzichten wollten, im Rahmen von Groß-Tagungen unser Treffen zu veranstalten, die oft den persönlichen fachlichen Gedankenaustausch, besonders an den abendlichen Zusammenkünften, vermissen lassen. Andererseits wollten wir damit zugleich feststellen, wie groß der engere Interessentenkreis ist, der sich vorzugsweise mit Grenzflächenproblemen befaßt. Ich darf sagen, daß ich mich freue, daß wir so zahlreich versammelt sind.

Meine Herren! Kolloidwissenschaftliche Forschung, in den Grundlagen wie in der Anwendung, ist Verpflichtung, um auf unserem eigenen Forschungsgebiet mit der Entwicklung der Nachbardisziplinen Schritt zu halten. Die Arbeitstagungen unserer Gesellschaft stellen aber zur Zeit leider das einzige Forum dar, vor dem über den gesamten Querschnitt kolloidwissenschaftlicher Teilgebiete referiert und diskutiert wird.

Das zweite äußere Kennzeichen für unsere diesjährige Tagung ist die Auswahl des Ortes. Wir haben in diesem Jahre bewußt Abstand genommen von Großstadt und Hörsaal, weil wir mehr als bisher den persönlichen Gedankenaustausch in den Mittelpunkt stellen wollen. Und dazu ist ein kleiner Badeort zweifellos besser geeignet als das großstädtische Forum von Universität oder Hochschule.

In diesem Zusammenhang habe ich einen Dank abzustatten, den Dank an die Kurverwaltung des Staatsbades Oeynhausen, insbesondere Herrn Kurdirektor Dr. habil. Schmidt, sowie seinem Mitarbeiter, Herrn Dr. Friedrich. Die Kurverwaltung stellt uns für unsere Tagung nicht nur dieses intime kleine Kurtheater zur Verfügung, sondern hat, wie Sie aus der Einladung ersehen, auch sonst in jeder Weise dazu beigetragen, die Tage in Oeynhausen abwechslungsreich für uns zu gestalten. So wird u. a. auch heute Abend in diesem Theater eine Festaufführung des Landestheaters Detmold aus Anlaß unseres Treffens stattfinden. Ich darf verraten, daß zur Aufführung gelangen wird die Komödie des spanischen Schriftstellers Lope de Vega: Was kam denn da ins Haus? Ich darf Ihnen, Herr Kurdirektor, für Ihre Gastfreundschaft als Hausherr unseren besten Dank sagen.

Meine Damen und Herren! Tagungen kann man unter Herausstellung eines eng umrissenen Themas, beispielsweise in Form von Diskussionstagungen, abhalten, bei denen vor einem begrenzten Arbeitskreis spezielle Probleme und Fragestellungen bearbeitet werden, die letzten Endes jedoch in erster Linie den auf diesen speziellen Gebieten arbeitenden Forscher ansprechen. Man kann aber Tagungen auch in der Weise organisatorisch aufbauen, daß zwar auch Spezialprobleme, aber sehr verschiedenartige, behandelt werden. Dieser letztere Weg ist der Leitgedanke für die Hauptversammlung unserer Gesellschaft. Gerade bei Grenzflächenproblemen stehen die Querbeziehungen zwischen mitunter sehr verschiedenartigen Forschungsgebieten besonders im Vordergrund. Suspensionen, Emulsionen oder Aerosole können von der Grenzfläche aus gesehen unter sehr ähnlichen Gesichtspunkten diskutiert werden, und Strukturen oder strukturbedingende Kräfte sind ein allgemeines Kennzeichen sehr verschiedenartiger makromolekularer, kolloider oder allgemein disperser Systeme. Wir möchten daher in der Befruchtung und Anregung der Fachkollegen auf einander abseits liegenden Arbeitsgebieten die wesentliche Aufgabe unserer Tagung sehen. Daß unsere Tagung in dieser Richtung wirken möge, sei mein Wunsch.

Meine Damen und Herren! Bevor wir in das Programm eintreten, habe ich noch die schmerzliche Pflicht, Sie von dem Ableben

einiger unserer Mitglieder in Kenntnis zu setzen. Es sind dies die Herren

Professor Dr. Nellensteyn-Den Haag
Professor Dr. Matula-Wien
Dr. Kubelka-Rio de Janeiro
Professor Dr. Klein-Zell-Harmersbach
Professor Dr. Lorenz-Berlin
Dr. Moschel-Leverkusen
Dr. Sartorius-Rauschenwasser
Dipl.-Chem. Mull-Wolfenbüttel

und unser erst vor 2 Jahren zum Ehrenmitglied ernannter

Dr. Theodor Steinkopff-Dresden.

Ich bitte Sie, sich von den Plätzen zu erheben. Die Gesellschaft wird ihren verstorbenen Mitgliedern ein ehrendes Andenken bewahren. Ich danke Ihnen!

Im Anschluß an die Begrüßungsworte des Vorsitzenden übermittelt der Vertreter der Kurdirektion die Grüße des Staatsbades. Er weist auf die Schwierigkeiten hin, die das Bad seit 1945 gehabt habe, und gibt der Erwartung Ausdruck, daß die nach modernstem Wiederaufbau heute verfügbaren Badeeinrichtungen und Hotelpensionen sicher die Anerkennung der Tagungsteilnehmer finden würden.

Vorsitzender: Herr Erbring.

1. Vortrag des Herrn F. Patat-München: Probleme der Polymerisationskinetik.

   An der Aussprache beteiligen sich die Herren Köhler, Samec, Götz, Stauff, Richter, von Eichborn.

2. Vortrag des Herrn W. Scheele-Hannover: Die Vulkanisation des Naturkautschuks durch Verbindungen der Thiuramreihe.

   An der Aussprache beteiligen sich die Herren Miedel, Lohs, Angerer, Patat, von Eichborn, Rieher.

3. Vortrag des Herrn R. Bartunek-Oberbruch/Rhld.: Über den wechselnden Gehalt der Natronlaugen an NaOH-Hydraten und die Ausbildung verschiedenartiger Röntgendiagramme von Natronzellulosen.

   An der Aussprache beteiligen sich die Herren Linke, von Eichborn, Kiessig, Götz.

4. Vortrag des Herrn G. Langhammer-Leipzig: Thermodiffusion in Lösungen hochmolekularer Stoffe.

   An der Aussprache beteiligen sich die Herren Meskat, Manegold, Müller, Patat.

Schluß der Sitzung: 13,20 Uhr.

Anwesend: ca. 280 Personen.

2. Sitzung

am Freitag, dem 21. Oktober 1955, im Kurtheater des Staatsbades Oeynhausen.

Beginn: 15,00 Uhr.

Vorsitzender: Herr F. H. Müller.

1. Vortrag des Herrn J. Stauff-Frankfurt/M.: Denaturierung der Proteine.

   An der Aussprache beteiligen sich die Herren Götz und Frau Dobry-Duclaux, Joly, Schultze.

2. Vortrag der Herren H. Schultze und K. Heide-Marburg: Über die Lichtzerstreuung bei γ-Globulinen.

   An der Aussprache beteiligt sich Herr Stauff.

   16,45 Uhr: Die Teilnehmer treffen sich zu einer Tasse Kaffee im Foyer des Kurtheaters.

3. Vortrag Frau A. Dobry-Duclaux-Paris: Über die Aktivität der Gegenionen in kolloiden Lösungen.

   An der Aussprache beteiligt sich Herr Müller.

Schluß der Sitzung: 18,30 Uhr.

Anwesend: ca. 260 Personen.

20,00 Uhr: Gastspiel des Landestheaters Detmold auf Einladung der Kurdirektion des Staatsbades Oeynhausen. Zur Aufführung gelangt Lope de Vega: „Was kam denn da ins Haus?“

3. Sitzung

am Samstag, dem 22. Oktober 1955, im Kurtheater des Staatsbades Oeynhausen.

Beginn: 9,00 Uhr.

Vorsitzender: Herr Erbring.

1. Vortrag des Herrn E. Matijevic-Zagreb: Über die Fällungserscheinungen des Bariumsulfats in gemischten Lösungsmitteln.

   An der Aussprache beteiligen sich die Herren Samec, Schulman, Buzágh, Bartunek, Troelstra.

2. Vortrag des Herrn Th. G. F. Schoon-Bogor: Sekundäre Teilchen als Bauprin-

zip der dispersen Phase kolloider Systeme.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Kroepelin und Frau Dobry-Duclaux, Jacobi, Patat, Stauff, Flaig, Kleinschmidt, van der Tempel.

3. Vortrag des Herrn J. Schulman-Cambridge: Adhesion of Amphipathic Molecules to Solid Surfaces.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Götz, von Eichborn, Umstätter.

4. Vortrag des Herrn D. G. Dervichian-Paris: Adsorption in wässrigen Phasen und van der Waalssche Kräfte.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Stauff, Maikowski, von Eichborn, Schulman.

5. Vortrag des Herrn R. Griessbach-Wolfen: Ionenaustauscher als hochdisperse Systeme und ihre Wirkung auf kolloide Stoffe.

Schluß der Sitzung: 13,00 Uhr.

Anwesend: ca. 250 Personen.

Ordentliche Mitgliederversammlung

am Samstag, dem 22. Oktober, im Kurtheater des Staatsbades Oeynhausen.

Beginn: 14,50 Uhr.

Vorsitzender: Herr Erbring.

Der Vorsitzende gibt zunächst einen kurzen Überblick über die Entwicklung der Gesellschaft und erstattet Bericht über den Kassenstand, der nach Erledigung der im Zusammenhang mit der Tagung stehenden Aufwendungen die Summe von DM 3850,— aufweist. Nach vorangegangener Prüfung der Kasse durch zwei Mitglieder erbittet der Vorsitzende für den Vorstand Entlastung, die von der Versammlung erteilt wird. Es folgt sodann die Wahl des neuen Vorstandes. Zum Vorsitzenden wird wiederum Prof. Dr. H. Erbring-Köln vorgeschlagen, der einstimmig gewählt wird. Als stellvertretende Vorsitzende werden aus der Versammlung vorgeschlagen: Prof. Dr. F. H. Müller-Marburg, Prof. Dr. W. Scheele-Hannover, Dr. R. Köhler-Düsseldorf (Fa. Henkel & Cie.) sowie Prof. Dr. Stauff-Frankfurt/M. Herr Müller bittet, von seiner Wiederwahl zum stellvertr. Vorsitzenden Abstand nehmen zu wollen, da er es begrüßen würde, wenn an seiner Stelle ein Fachkollege aus der Industrie (Dr. Köhler) in den Vorstand eintreten würde. Die geheime Abstimmung erbringt die Wahl der Herren Dr. Köhler und Prof. Dr. Stauff.

Prof. Dr. Erbring schlägt vor, die Herren

Prof. Dr. Martin H. Fischer-Cincinnati sowie

Prof. D. M. Samec-Ljubljana

zu Ehrenmitgliedern

der Kolloid-Gesellschaft

zu ernennen in Anbetracht ihrer Bedeutung für die historische Entwicklung der Kolloidwissenschaft. Der Vorschlag findet einstimmige Annahme. Die Gesellschaft hat somit nach dem Tode von Dr. Theodor Steinkopff 3 Ehrenmitglieder: The Svedberg-Uppsala, M. H. Fischer-Cincinnati, M. Samec-Ljubljana.

Prof. Dr. Erbring regt die Schaffung eines Wolfgang-Ostwald-Preises der Gesellschaft an, womit besondere Verdienste von Forschern auf dem Gebiet der Kolloidwissenschaft ausgezeichnet werden sollen. Er hofft, bis zur nächsten Tagung hierzu genauere Vorschläge unterbreiten zu können. Diese Anregung wird von den Mitgliedern lebhaft begrüßt.

Schluß der Mitgliederversammlung: 15,15 Uhr.

Anwesend: 42 Personen.

4. Sitzung

am Samstag, dem 22. Oktober 1955, im Kurtheater des Staatsbades Oeynhausen.

Beginn: 15,18 Uhr.

Vorsitzender: Herr Erbring.

1. Vortrag des Herrn E. Jenckel-Aachen: Über die elektrische Leitfähigkeit und die selektive Wirkung eines Anthranilsäure enthaltenden Austauschers.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Köhler, Richter, Helfferich.

2. Vortrag des Herrn M. Joly-Paris: Nouvelles recherches sur le mécanisme de Gélification.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Stauff, Erbring, Schoon, Manegold, Bier.

3. Vortrag des Herrn A. Buzágh-Budapest: Über den Einfluß des Gefrierens auf die Peptisierbarkeit der Gele.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Erbring, Richter, Köhler.

16,50 Uhr: Die Teilnehmer treffen sich zu einer Tasse Kaffee im Foyer des Kurtheaters.

4. Vortrag des Herrn C. Bezemer-Amsterdam: A New Equation for the Size Distribution of Emulsion Particles.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Manegold, von Eichborn, Lissner.

5. Vortrag des Herrn K. H. Maier-Göttingen: Aerosolfiltration mit Hilfe von Membranfiltern.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Maikowski, Manegold, Nees, Götz, von Eichborn.

6. Vortrag des Herrn J. L. von Eichborn-Karlsruhe: Partikelradien in den Theorien der Koagulation und der Zähigkeit von Aerosolen.

Herr Matijevic-Zagreb spricht im Namen der ausländischen Gäste dem Vorsitzenden seine Anerkennung für den Verlauf der Tagung aus und dankt ihm für die persönliche Betreuung seiner ausländischen Kollegen.

Schluß der Sitzung: 18,50 Uhr.

Anwesend: ca. 200 Personen.

Abschlußabend mit gemeinsamem Abendessen im Kleinen Kurhaus des Staatsbades.

Herr Scheele-Hannover dankt im Verlaufe des Abends dem Vorsitzenden im Namen aller Teilnehmer für die wohlgelungene Tagung.

Aus dem Institut für chemische Technologie der Technische Hochschule, München

Probleme der Polymerisationskinetik

Von F. Patat

Mit 1 Abbildung in 3 Einzeldarstellungen und 3 Tabellen

(Eingegangen am 6. Januar 1956)

Inhalt

1. Einleitung
2. Der Ablauf der Radikalpolymerisation
   a) Art und Rolle der Radikale
   b) Einzelheiten der Aktivierung
3. Der Einfluß des Sauerstoffs auf die Radikalpolymerisation
4. Die Redoxkatalyse
5. Ausblick
6. Zusammenfassung

1. Einleitung

Es ist knapp 20 Jahre her, daß man versucht hat, das aus Kettenreaktionen geläufige Schema Start – Kette – Abbruch auch auf die Polymerisation zu übertragen [Breitenbach (1), Flory (2)]. In der Zwischenzeit haben nicht nur Tausende von Versuchen dieses Schema bestätigt, sondern es wurde in so vielen Einzelheiten ausgebaut, daß auch eine angenäherte Wiedergabe der heutigen Problematik im Rahmen eines Vortrages unmöglich ist. Da die dabei geleistete Feinarbeit sozusagen Innenarchitektur darstellt, muß der Bau in großen Zügen bekannt sein.

Ich möchte daher zunächst einen kurzen allgemeinen Überblick über die Polymerisationskinetik geben und dann an einigen Spezialproblemen zeigen, in welche Details die heutige Fragestellung vorgedrungen ist[1]).

2. Ablauf der Radikalpolymerisation

Polymerisation erfolgt durch wiederholte Anlagerung (Addition) einzelner Moleküle von Monomeren an ein einmal aktiviertes Monomeres oder wachsendes Polymeres bedeuten (= Wachstum).

$$M \xrightarrow{\text{Aktivierung}} M^* + M \rightarrow M_2^* + M + \cdots M_n^*$$

Die Aktivierung eines Monomeren kann dabei auf drei Arten geschehen: Das Monomere kann zu einem Radikal oder zu einem positiven oder zu einem negativen Ion werden. Man spricht je nachdem von Radikal-, Kation- oder Anionpolymerisation. Ich werde

[1]) Vor Jahresfrist hat Bartlett (3) aus den USA an den meisten deutschen Hochschulen auch über Probleme der Polymerisationskinetik gesprochen, und seine Ausführungen sind im Januarheft 1955 der „Angewandten Chemie" veröffentlicht. Ich möchte mich daher im Speziellen mit Problemen beschäftigen, die Bartlett nur gestreift hat. In der allgemeinen Übersicht sind Überschneidungen selbstverständlich gegeben und bei dem überragenden Anteil, den die USA in der Polymerforschung besonders seit Kriegsende genommen hat, unbedingte Notwendigkeit.

meine Ausführungen auf die Radikalpolymerisation beschränken. Der Abbruch der wachsenden Kette erfolgt durch Rekombination oder – wie in den meisten Fällen – durch Disproportionierung zweier aktiver Polymerer. Dieses einfachste Reaktionsschema (Aktivierung – Wachstum – Abbruch) unterscheidet sich von dem üblichen einer Kettenreaktion dadurch, daß die Kettenträger nicht gleich sind, sondern verschiedene aktive Polymere darstellen. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser aktiven Polymeren ist aber, abgesehen von den ersten Gliedern, praktisch gleich. Lediglich die Anlagerung an ein aktives Monomeres oder weniggliedriges Polymeres scheint weniger glatt zu verlaufen, was auf Stabilisierungsschwierigkeiten beim Anlagerungsstoß zurückzuführen sein dürfte[2]).

Da normalerweise ein einmal gebildetes Monomerradikal 1000 bis 10000 Monomere addiert, ist die Polymerisationsgeschwindigkeit U durch die Geschwindigkeit der Wachstumsreaktion gegeben und proportional der Konzentration der Monomeren und aktiven Radikale $U = k_w \cdot M \cdot M^*$; ($U$ = Umsatz zu Polymerisat in der Zeiteinheit). Die Ermittlung der Radikalkonzentration erfolgt analog der bei Kettenreaktionen, indem man die Polymerisation für den Zustand betrachtet, in dem gerade soviel wachstumsfähige Keime gebildet werden, als aktive Polymere verschwinden, oder wie man sagt, die Radikalkonzentration quasi stationär geworden ist. Sie läßt sich dann einfach berechnen, und man kommt zu Aussagen über die Polymerisationsgeschwindigkeit und den Polymerisationsgrad in Abhängigkeit von den Größen, die man messen kann, vom Umsatz und der Monomeren-Konzentration (1, 2).

Diese Betrachtungsweise zeigt darüber hinaus, wie neben der Reaktionsfähigkeit der Monomer- bzw. der Polymerradikale mit den Monomeren auch ihre Bildung und ihr Verschwinden für das Polymerisationsergebnis maßgebend sind. Werden zu viele Monomerradikale und damit wachsende Polymere gebildet, so rekombinieren diese zu häufig, und der Polymerisationsgrad wird zu niedrig. Sind es zu wenige, so ist der Polymerisationsumsatz pro Zeit zu gering.

a) Art und Rolle der Radikale

Über die Reaktionsfähigkeit verschiedener aktiver Monomere weiß man zur Zeit schon recht gut Bescheid, weniger über ihre Bildung und Desaktivierung bzw. den Beginn und das Ende der Polymerisation. Die Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der aktiven Monomeren können mehr als den Faktor 100 betragen, leicht aktivierbare Monomere geben reaktionsträge Radikale (Styrol), und umgekehrt liefern schwer aktivierbare sehr aktive Radikale (Vinylacetat)[3]).

Die Verschiedenheit der Reaktionsfähigkeit von Radikalen und Monomeren ist einmal bestimmend für die Art von Copolymerisation zweier oder mehrerer Monomeren. Sie kann dazu führen, daß Monomere, die allein nicht polymerisieren, wie etwa Maleinsäureanhydrid und Stilben, miteinander ein alternierendes Copolymerisat liefern, in dem das Radikal des einen immer nur das Monomere des anderen addiert (5). Zum andern können aber die einmal vorhandenen Radikale auch mit allen anderen anwesenden Molekülen, wie Zusätzen, Lösungsmitteln, ja selbst mit gebildeten Polymeren reagieren, und diese Tatsache macht das Polymerisationsgeschehen häufig sehr komplex.

Tabelle 1
Übertragungskonstanten nach Mayo und Mitarbeiter

Lösungsmittel:	$k_L/k_W \cdot 10^5$ 60° C	100° C
Benzol	0,15	1,84
Toluol	1,25	6,45
Diphenylmethan	23	42
Triphenylmethan	35	80
Methylenchlorid	1,5	118
Chloroform	5	
Tetrachlorkohlenstoff	920	1815
Tetrabromkohlenstoff	136000	235000
Diäthyl-dichlor-malonat	300	620
Diäthyl-dibrom-malonat	120000	
Di-n-lauryldisulfid	23	
Dibenzyldisulfid	1000	
Dibenzyldiselenid	200000	
n-Butylchlorid	0,4	3,7
n-Butylbromid	0,6	3,5
Dioxan	0	
Aceton	< 5	

Die Tab. 1 zeigt das Verhalten von Styrolradikalen gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln. Angegeben ist das Verhältnis der Konstanten der Geschwindigkeit, mit der das Lösungsmittel reagiert, zu der, mit der ein Monomeres angelagert wird, also zu der Wachstumsgeschwindigkeit. Normalerweise ist der Reaktionsanteil des Lösungsmittels klein und macht unter 1‰ der Wachstumsreaktion aus. Beim Tetrachlorkohlenstoff wurde aber erstmals eine Übertragungsgeschwindigkeit gefunden, die 1% der Wachstumsgeschwindig-

[2]) Vom vierten Reaktionsschritt ab findet man in der Kinetik keinen Hinweis auf Verschiedenheit der aktivierten Polymere als Kettenträger mehr (4).

[3]) Einzelheiten s. Bartlett Tab. 1 und folgende. l. c.

keit beträgt (6). In einigen Fällen wird der Wert enorm groß und kommt in die Größenordnung des Wachstums selbst. In diesem Fall folgt auf einen Wachstumsschritt immer ein Reaktionsschritt mit Lösungsmittel. Man kann auf diese Art sehr kurze Ketten erhalten und viele neuartige Stoffe herstellen.

Beispiel: $CBr_3(C—H_2CHX)_nBr$; $n = 1, 2, 3, \ldots$ Man hat diese Technik mit dem Namen Telomerisation belegt (7, 8).

Der Chemismus der Radikalreaktion besteht nicht immer in einer Addition des Radikals. Die Reaktion mit Lösungsmittel geschieht in der Regel so, daß ein Atom des Lösungsmittels an das Radikal übertragen wird, das dadurch desaktiviert wird, während ein radikalartiges Lösungsmittelbruchstück übrig bleibt, dessen Additionsfähigkeit an das Monomere eine andere sein wird als die des Monomerradikals. So ändern sich durch diese Übertragungsreaktion in der Regel Polymerisationsgrad und Polymerisationsumsatz.

$$\begin{matrix} H \\ \sim C. \\ H \end{matrix} + ClCCl_3 \rightarrow \begin{matrix} H \\ \sim CCl \\ H \end{matrix} + .CCl_3$$

Es finden sich aber auch bei der Reaktion mit Lösungsmitteln vereinzelt Additionen des Radikals an das Lösungsmittel (Copolymerisation), beispielsweise bei Benzol-Vinylacetat [Stockmayer (9)] oder Anthracen-Butadien (10).

Auch reagieren einige Monomere sehr ausgeprägt [Vinylchlorid nach Breitenbach (11)] in der Weise, daß in einem Bruchteil der Fälle neben der Addition Atome übertragen werden und das wachsende Polymere so desaktiviert wird. Für diese Reaktion werden zwei Mechanismen diskutiert:

$$\begin{matrix} H & H \\ \sim C — C. \\ X & H \end{matrix} + \begin{matrix} H & H \\ C = C \\ X & H \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} H & H \\ \sim C — CX \\ X & H \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ .C = CH_2 \\ H \end{matrix} \quad (12, 13)$$

oder thermodynamisch wahrscheinlicher:

$$\begin{matrix} H & H \\ \sim C — C. \\ X & H \end{matrix} + \begin{matrix} H & H \\ C = C \\ X & H \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} H \\ \sim C = C \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} H & H \\ HC — C. \\ X & H \end{matrix} \quad (14)$$

Die Geschwindigkeit der Polymerisation wird dadurch – im Gegensatz zur Übertragung mit Lösungsmittel – nicht geändert, der Polymerisationsgrad aber in gleicher Weise herabgesetzt[4]).

Genau die gleichen Reaktionsmöglichkeiten, wie für das Monomere und das Lösungsmittel erörtert, gelten im Prinzip für jedes Molekül, das in dem Polymerisationssystem vorhanden ist, auch für das bereits gebildete „tote" Polymere. Die Übertragungsreaktion mit ihm bedeutet die Bildung von verzweigten Polymeren, wie sie unten für das Polyäthylen skizziert ist (I.)[5]). Bei Monomeren mit Substituenten kann übrigens auch die Übertragungsreaktion mit den Monomeren Anlaß zu Verzweigungen geben, wie für das Vinylacetat skizziert (II.):

$$\text{I.} \quad \begin{matrix} H \\ \sim C. \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ HCH \\ \wr \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} H \\ \sim CH \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ .CH \\ \wr \end{matrix} + C_2H_4 \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{matrix} \wr \\ HC — CH_2 — CH_2 \\ \wr \end{matrix}$$

$$\text{II.} \quad R. + H_3CCOOCH = CH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow RH + .CH_2COOCH = CH_2$$

Die Ausschaltung dieser zum Teil unerwünschten Reaktion gelingt bei den technisch notwendigen hohen Polymerisationsumsätzen nur bedingt, in erster Linie durch die Herabsetzung der Polymerisationstemperatur. Da die Verzweigungsreaktion in der Regel eine höhere Aktivierungsenergie benötigen wird als die normale Wachstumsreaktion, kann man erwarten, daß mit sinkender Temperatur die Polymeren geringere Verzweigung aufweisen. Dies wurde auch beim Polyvinylacetat experimentell gefunden (16). Die Überlegenheit des Zieglerschen Polyäthylens gegenüber dem durch Hochdruck gewonnenen dürfte ebenfalls darin ihren Grund haben.

Umgekehrt hat man sich aber auch in den letzten Jahren die Verzweigungsreaktion zunutze gemacht und versucht, auf gebildetes Polymeres anderes aufwachsen zu lassen. Diese sogenannten Graft- oder Pfropf-Polymere werden im Prinzip so hergestellt, daß man bei der Polymerisation im kleinen Maße eine Komponente copolymerisiert, die aktive Gruppen besitzt. Man kann beispielsweise Styrol mit wenig Isopropylstyrol polymerisieren, die Isopropylreste zu Hydroperoxydgruppen oxydieren, die ihrerseits eine weitere Anlagerung von Monomeren injizieren[6]). Wird Styrol mit geringen Mengen Allylacetat polymerisiert und das Polymere dann verseift, so kann man an die wenigen OH-Gruppen, die es enthält, Äthylenoxyd anlagern (Anionenpolymerisation).

Die primäre Aktivierung der Monomeren zum wachstumsfähigen Radikal geschieht in

[4]) Der Polymerisationsgrad ist in diesen Fällen in weiten Grenzen allein vom Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Wachstums- und Übertragungsreaktion und damit nur von der Temperatur und nicht mehr von der Monomeren- und Katalysator-Konzentration abhängig.

[5]) Für die hohe Verzweigungsrate beim Polyäthylen (bis zu einer Verzweigung auf je 10 Kettenglieder), wobei die Seitenketten im Mittel zu 4 C-Atomen lang gefunden werden, wird übrigens eine intramolekulare Übertragungsreaktion diskutiert (15).

[6]) Näheres bei H. F. Mark (17); dort weitere Literatur.

der Regel so, daß ein zugesetztes Fremdradikal sich an ein Elektron der Olefinbindung des Monomeren addiert und damit das Monomere zu einem Monoradikal macht.

$$\begin{array}{cccc} & H & H & H & H \\ R. + & C & = & C & \rightarrow RC-C. \\ & X & H & X & H \end{array}$$

Berücksichtigt man auch die Reaktionsmöglichkeiten der definierten eingebrachten Fremdradikale, so kommt man zum summarischen Überblick über die bei der Polymerisation in Betracht zu ziehenden Reaktionsmöglichkeiten, wie sie Tab. 2 zeigt.

hier tritt ein sterischer Faktor in der Größe von 10^{-13} auf, der schwer erklärbar ist (23)[7]).

Die Anregung durch Licht hat für die Erklärung der übrigen Reaktionsschritte wertvolle Beiträge geliefert [Melville und Mitarb. (24)]. Speziell konnte man damit zeigen, daß die Abbruchreaktion in den meisten Fällen durch Disproportionierung zweier aktiver Polymere zustande kommt. Technische Bedeutung besitzt diese Aktivierungsart nicht.

Die Anregung durch Fremdradikale erfolgt mit Hilfe von Per-Verbindungen (Peroxyde, Persulfate) so, daß diese zunächst in Bruch-

Tabelle 2

Schema der Radikalpolymerisation

1. Keimbildung $M \rightarrow M^*$	a) thermisch	$M + M \rightarrow M_2^*$ (oder $M + M^*$)
	b) photochemisch	$M + h\nu \rightarrow M^*$
	c) durch Radikale	$M + R \rightarrow RM^*$
2. Wachstum $M_j^* \rightarrow M_{j+1}^*$		$M_j^* + M \rightarrow M_{j+1}^*$
3. Abbruch	a) Disproportionierung	$M_j^* + M_i^* \swarrow \begin{matrix} M_j + M_i \\ M_{j+i} \end{matrix}$
	b) Rekombination	
	c) durch Monomere	$M_j^* + M \rightarrow M_{j+1}$
4. direkte Übertragung $\left.\begin{matrix} M_j^* \\ M \end{matrix}\right\} \rightarrow \left\{\begin{matrix} M_j \\ M^* \end{matrix}\right.$		$M_j^* + M \rightarrow M_j + M^*$
5. Reaktionen mit Fremdstoffen $M_j^* + L \swarrow \begin{matrix} M_j + L^* \\ M_j L^* \end{matrix}$	a) indirekte Übertragung	$L^* + M \rightarrow L + M^*$
	b) Abbruch	$\left\{\begin{matrix} L^* + X^* \rightarrow Y \\ M_j L^* + X^* \rightarrow Y \end{matrix}\right.$
	c) Copolymerisation	$M_j L^* + M \rightarrow M_j L M^*$
6. Reaktionen mit polym. Endprodukt	a) mit aktivem Polym.	$M_j + M_i^* \rightarrow M_{j+i}^*$
	b) mit Radikal aus Beschleuniger	$M_j + R \rightarrow RM_j^*$ $(+ M \rightarrow RM_{j+1}^*)$
	c) mit beliebigem Radikal	$M_j + X^* \rightarrow M_j X^*$ $(+ M \rightarrow M_j X M^*)$

M Monomeres
M_j Polymeres (aus j Monomermolekülen bestehend)
L Fremdstoff (Lösungsmittel, Regler, Stabilisator usw.)
R freies Radikal (z. B. durch Zerfall eines Beschleunigers)
X beliebiges freies Radikal
Y beliebige stabile Produkte

b) Einzelheiten der Aktivierung

Neben der Aktivierung des Monomeren durch fremde Radikale sind in der Zusammenfassung noch weitere Aktivierungsmöglichkeiten durch Wärme und Licht angegeben. Die thermische Monomerisation interessiert wegen ihrer Einfachheit, da hierbei keinerlei Zusätze zum reinen Monomeren notwendig sind. Sie gelingt nur bei Styrol und bei Methylmethacrylat.

Diese Ergebnisse sind bis heute undurchsichtig. Styrol ergibt in Reinsubstanz eine Bruttoreaktion nach erster Ordnung, deren Zustandekommen noch keine befriedigende Erklärung gefunden hat (18, 19, 20, 21, 22). Die Bildung von polymerem Methylmethacrylat verläuft nach 2. Ordnung. Aber auch

stücke zerfallen und diese Radikale, wie bereits gesagt, ein π-Elektron des Monomeren binden und es so zu einem wachstumsfähigen Monoradikal machen. Begründet wurde diese Anregungsart dadurch, daß es Schulz und Wittig (25) gelang, mit freien Radikalen (aus Tetraphenylbernsteinsäurenitril) die Reaktion in gleicher Weise anzustoßen.

Der Haupteinwand gegen diese Reaktionsweise war zunächst der, daß die durch den

[7]) Jedenfalls nach dem hier gegebenen einfachen Reaktionsschema. Nach neuen Versuchen von Melville und Mitarb. (23a) kann die Polymerisationsgeschwindigkeit bei steigendem Umsatz und steigender Viskosität im Polymersystem um Größenordnungen herabgesetzt werden. Einzelheiten siehe Diskussionstagung der Deutschen Bunsengesellschaft 1955 (Z. Elektrochem. 60, 1956).

Initiator hineingebrachten Radikale auch mit aktiven Polymeren reagieren könnten und so die Polymerisation zum Erliegen bringen müßten. Tatsächlich vermögen auch alle radikalartigen Bruchstücke neben den Monomeren mit allen anderen Reaktionsteilnehmern zu reagieren und effektiv auch die Ketten abzubrechen, d. i. die wachsenden Polymeren zu desaktivieren. Es hängt von der Stabilität des Radikals und den Konzentrationsverhältnissen ab, welche Reaktionen Platz greifen. Je stabiler das Radikal ist, um so mehr tritt die Reaktion mit dem Monomeren zurück und die mit dem aktiven Polymeren wird merkbar. Beispielsweise reagiert das Triphenylmethyl mit dem monomeren Styrol 100mal langsamer als mit dem aktiven Monomeren, d. h. um eine Polymerkette zu starten, werden 100 Triphenylmethylradikale verbraucht (26).

Wir müssen bei Polymerisationsreaktionen ganz allgemein erwarten, daß alle die radikalartigen Bruchstücke, die zugefügt werden oder aus zugefügten Stoffen während der Polymerisation entstehen, sowohl das Monomere aktivieren als auch die wachsende Kette desaktivieren können. Treten bei dieser Wechselwirkung neue radikalartige Bruchstücke auf mit annähernd gleicher Reaktionsfähigkeit, dann geht die Polymerisation weiter, lediglich das Molekulargewicht des Polymerisats wird kleiner gefunden; ist das neue radikalartige Bruchstück stabil, so wird nicht nur der Polymerisationsgrad verkürzt, sondern die Polymerisation kommt zum Erliegen. Je nach der Wirkung, die ein zugesetzter Stoff auf die Polymerisation ausübt, bezeichnet man ihn als Initiator, wenn er die Reaktion anregt, Aktivator, wenn er die Anregung durch die Bildung von labileren Zwischenradikalen wesentlich erleichtert, Regler, wenn er den Polymerisationsgrad verkürzt, ohne wesentliche Änderung der Polymerisationsgeschwindigkeit und Inhibitor, wenn er die Polymerisation zum Erliegen bringt.

3. Der Einfluß des Sauerstoffes auf die Radikalpolymerisation

Ich möchte diese komplexen Möglichkeiten am Beispiel des klassischen Störenfrieds der Polymerisationsreaktion zeigen: dem Sauerstoff. Obwohl man von den Kettenreaktionen her wußte, wie sehr dieses „Biradikal" den Kettenablauf stören kann, hat es doch viele und zum Teil auch unnötige Arbeit gekostet, bis man endgültig den Sauerstoff so weit ausschloß bzw. zuließ, wie es notwendig war. Schon vor 50 Jahren stellten Engler und Weissberg (27) fest, daß Stoffe, die sich autoxydieren, auch die Eigenschaft haben, zu polymerisieren. Anfang der zwanziger Jahre berichteten Moureu und Dufraisse (28) über die Polymerisation von Acrolein, die sie durch kleine Sauerstoffmengen aktivieren, durch große Sauerstoffmengen hemmen konnten.

Staudinger und Schwalbach (29), sowie Taylor und Vernon (30) fanden beim Vinylacetat, daß durch Sauerstoff die Photopolymerisation stark gehemmt, die Wärmepolymerisation dagegen beschleunigt wird, und erklärten diese Tatsache durch die Bildung zweier Peroxyde mit verschiedener Stabilität. Wir fanden dann beim Chloropren, daß durch Sauerstoff die Emulsionspolymerisation verhindert wird, die bei der gleichen Temperatur durchgeführte Polymerisation in Block und Lösung aber gleichzeitig aktiviert und gehemmt wird (31). Die nächsten Bilder zeigen die Verhältnisse (Abb. 1a u. b). Man kann sie kaum durch die Wirkung verschieden stabiler Peroxyde erklären. Wir nahmen damals an, daß der Sauerstoff das Monomere aktivieren kann, für das gebildete Radikal dann aber genau so kettenabbrechend ist wie beispielsweise in der Chlorknallgaskette, wobei freilich das Polymerisationsgeschehen nicht im Detail erklärt war. Kern hat einige Jahre später ein Detailbild der Sauerstoffwirkung gegeben, indem er die Aktivierung des Sauerstoffs in einer Autoxydation, die Stabilisierung in der Bildung eines polymerisationsträgen Polymerradikals sah (32)[8]).

Prinzipiell verschieden sind diese Deutungsmöglichkeiten von der ursprünglichen – durch Staudinger vertretenen – nicht, da sie alle mit den verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten zweier Sauerstoffaddukte rechnen.

Heute wissen wir soviel über die Peroxyd- bzw. Hydroperoxydbildung und die Reaktionsfähigkeit von Radikalen, daß wir die gegebenen Möglichkeiten allgemein diskutieren können. Zweifellos vermag Sauerstoff mit Vinylverbindungen und Dienen Peroxyde bzw. Hydroperoxyde zu bilden, deren Zerfall Radikale ergeben kann, die in der Lage sind, die Polymerisation auszulösen.

Die dabei gebildeten Monoradikale werden nun wachsen oder mit Sauerstoff reagieren. Da auch die aktiven Polymeren die gleiche Chance haben, mit Sauerstoff zu reagieren, müßte danach die Polymerisation bei hinreichendem O_2-Überschuß bald zum Erliegen

[8]) Dort siehe auch weitere Literatur.

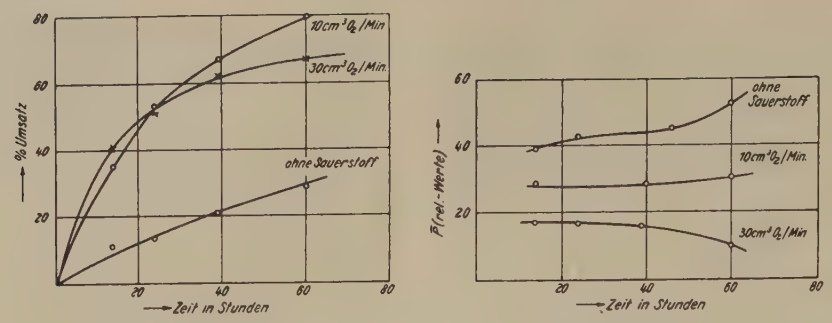


Abb. 1a. Polymerisation von Chloropren in Benzol 1:1 bei 60° C

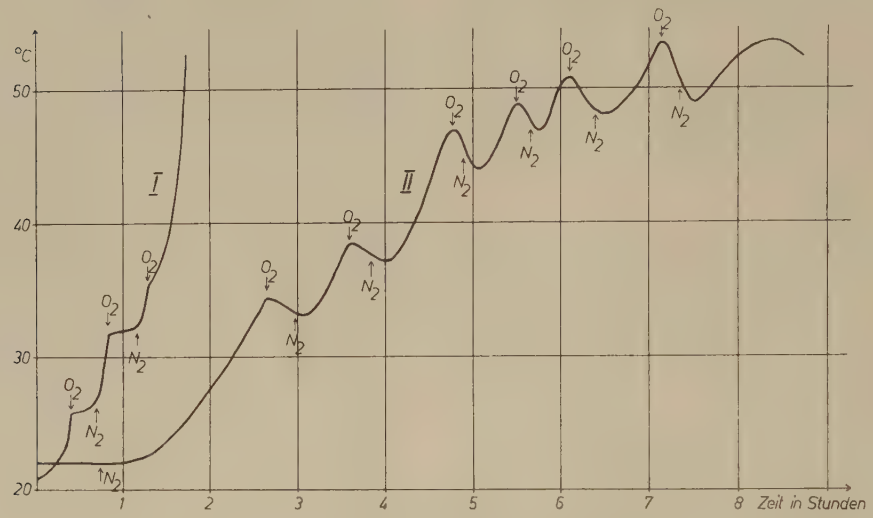


Abb. 1b. Emulsions-Polymerisation von Chloropren

kommen. Der Einwand, daß diese Reaktion langsam gegen das Wachstum erfolgen könnte und daher nur zur Polymerisationsverhinderung, nicht aber zum Abbruch ausreichen würde, ist insofern wenig stichhaltig, als Sauerstoff mit allen Radikalen sehr schnell reagiert und auch mit anderen Peroxyden katalysierte Reaktionen durch Einwirkung von Sauerstoff zum Erliegen kommen. Nimmt man an, daß die Reaktion zwischen Monomer- bzw. Polymerradikal und Sauerstoff schnell gegenüber dem Wachstum erfolgt, so könnte ein verschiedener Inhibierungsgrad noch dadurch zustande kommen, daß das gebildete ROO-Radikal stabilisiert ist und irgendwie aus dem Reaktionsgeschehen verschwindet analog der oben erwähnten Erklärung von Kern. Dagegen spricht der oben gezeigte Befund der Chloropren-Polymerisation in Lösung, bei der der größere Sauerstoffzusatz bei deutlicher Verkürzung des Polymerisationsgrades noch eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeiten bringt und die Tatsache, daß durch Sauerstoff inhibierte Reaktionen bei längerer Einwirkung von Sauerstoff nach bestimmter Induktionszeit wieder zum Laufen kommen können (33).

Aus Analogie zu Autoxydationsvorgängen dürfte es wohl heute am richtigsten sein, sowohl die Addition des Sauerstoffs an ein Radikal als auch die Reaktionsfähigkeit des gebildeten Peroxyradikals recht groß anzunehmen.

Für die Hemmung und ihre teilweise Aufhebung durch Sauerstoff könnte dann die Reaktion dieser Peroxyradikale untereinander nach

$$2\,\mathrm{ROO.} = \mathrm{ROOR} + \mathrm{O_2}$$

verantwortlich sein. Bei dieser Reaktion entsteht in steigender Menge Peroxyd, das zersetzt schließlich der Aktivierungsreaktion zum Durchbruch verhilft.

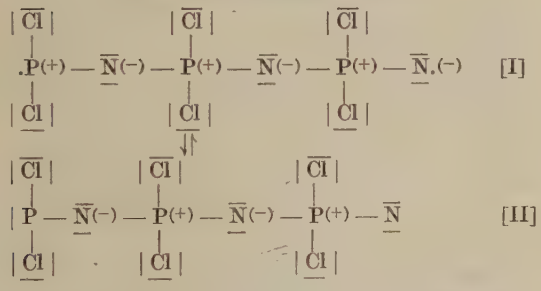
Diese Deutung hat den Vorzug, daß man im Prinzip mit einem Sauerstoffaddukt auskommt und die Reaktionsfähigkeit des molekularen Sauerstoffs mit Radikalen nicht irgendwie beschränken muß.

Mit dieser Möglichkeit ist sicher nicht das komplexe Verhalten des Sauerstoffs in allen

Fällen zu erklären. Man wird im Einzelfall immer die Stabilität und Reaktionsfähigkeit der Radikale mit Sauerstoff und der Sauerstoffaddukte diskutieren müssen.

Wir haben seinerzeit bei Phosphornitrilchlorid gefunden, daß die Polymerisation in Lösung nur bei Sauerstoffzusatz, aber unabhängig von der Menge des Sauerstoffs, vonstatten geht, und daraus geschlossen, daß auch hier der Sauerstoff in die Aktivierung und Desaktivierung eingreift (34). Versuche in Substanz, die Herr Frömbling (35) vor kurzem ausführte, verliefen dann aber ohne und mit Sauerstoff mit genau der gleichen Geschwindigkeit. Also muß im Falle der Polymerisation in Lösung das Lösungsmittel das aktive Monomere blockieren und der Sauerstoff sozusagen enthemmend auf diese Blokkade wirken. Tatsächlich fanden wir auch bereits bei Zusatz von 4% Lösungsmittel zum reinen Phosphornitrilchlorid ein Absinken der Polymerisationsgeschwindigkeit gegen Null, die durch Zusatz von Sauerstoff aufgehoben wird. Formelmäßig sieht das etwa so aus:

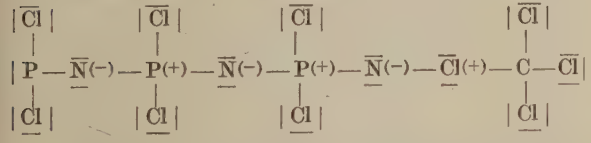
Mesomere Radikalformen



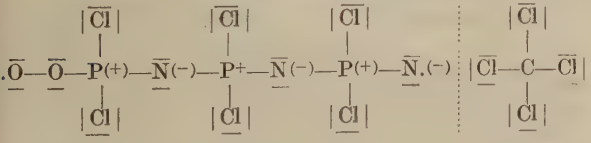
[I]

[II]

Anlagerung des Lösungsmittels nach Grenzform II:



Anlagerung des Sauerstoffs nach Grenzform I:



4. Die Redoxkatalyse

Die lästige Hemmung durch Sauerstoff gab im übrigen auch den Anstoß zur Auffindung einer sehr gezielten Aktivierungsart der Monomeren, der Redoxkatalyse. Die Redoxkatalyse nach Monheim oder reduktive Katalyse, wie sie auch genannt wird, besteht darin, daß durch Kombination eines Oxydationsmittels mit einem Reduktionsmittel der Zerfall des ersteren und damit eine zur Aktivierung des Monomeren notwendige Radikalkonzentration gesteuert wird. Gefunden wurde sie durch Zufall und ohne daß zunächst der wahre Zusammenhang verstanden wurde (36).

Wir setzten zur Emulsionspolymerisation des Chloroprens Reduktionsmittel wie Sulfit, Hyposulfit und Rongalit zu und erreichten ein glattes Anspringen der Polymerisation. Daß wir damit neben der Entfernung des Sauerstoffs auch ein labiles, später von Kern und Mitarb. (37) isoliertes Chloroprenperoxyd zerstörten und so die Polymerisation durch die erste Redoxkatalyse beschleunigten, ahnten wir damals nicht. Erst als Logemann feststellte, daß durch Persulfat katalysierte Polymerisationen bei Zusatz von Reduktionsmitteln, die er auch zur Entfernung des Sauerstoffs zugefügt hatte, wesentlich rascher verliefen, als durch den Sauerstoffentzug erklärt werden konnte, setzte eine systematische Untersuchung des Vorgangs ein, an der neben Monheim in erster Linie Kern beteiligt war. Kern hat auch das Verdienst, diese Entwicklung, die nur in Patenten festgelegt war, nach Kriegsende dargestellt zu haben (38, 39, 40, 41, 42). In England hatte man unabhängig davon auch aus Zufallsergebnissen heraus mit analogen Arbeiten begonnen und 1946 die ersten Ergebnisse darüber veröffentlicht. In den USA setzten die Arbeiten erst nach 1945 ein und führten außerordentlich schnell zu einem beachtlichen Erfolg in der Herstellung des „cold rubber", der bereits 1948 in Großproduktion lief. Daneben sind seither von den USA eine Flut von Arbeiten über Redoxsysteme zur Katalyse von Polymerisationsreaktionen erschienen. Heute kann als feststehend angesehen werden, daß die Redoxwirkung darauf beruht, daß bei der Reaktion zwischen Oxydations- und Reduktionsmittel Radikale auftreten, die mit den Monomeren unter Bildung von Monoradikalen – wie vorn geschildert – reagieren. Die Wirksamkeit eines speziellen Systems hängt dann – abgesehen von der Aktivität der gebildeten Radikale – in hohem Maße davon ab, daß die Geschwindigkeiten der untereinander verkoppelten Reaktionen im richtigen Verhältnis stehen. Verläuft die Redoxreaktion zu rasch, so werden Radikale, ohne die Monomeren zu katalysieren, verbraucht. Eine zu langsame Redoxreaktion bedingt eine zu geringe Beschleunigung. Ein Überangebot an Radikalen bedeutet darüber

hinaus eine Störungsmöglichkeit der übrigen Polymerisationsschritte.

Einige der vorgeschlagenen Kombinationen zeigt die nächste Tab. 3.

Tabelle 3
Redox-Systeme

Oxydationsmittel	Reduktionsmittel	Zusatzstoffe
Peroxyde (Benzoyl-, Cumol-)	Sulfit	Pyrophosphat
Wasserstoffsuperoxyd	Hyposulfit und Derivate	andere Komplexbildner (wie Versenat)
Persulfate	Thiosulfat	K^+, Mg^{++}, Zn^{++}, Al^{+++}, Ag^+
Chlorate	Mercaptane	J^-
Hypochlorite	Hydrazin und Derivate	
Chromate	Endiole (Zucker)	
$KMnO_4$, MnO_2	tert. Amine	
Molekularer Sauerstoff	Alkansulfinsäuren	
	Fe^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, Pb^+, Cu^+, Ce^{+++}	

Es ist nach dem Gesagten verständlich, daß quantitatives Material über Redoxkatalysen noch sehr spärlich ist. In allen Einzelheiten geklärt gilt in der Literatur die einfache Redoxkatalyse, die durch die Beschleunigung des Wasserstoffsuperoxydzerfalls durch Fe^{2+}-Ionen gegeben ist und nach

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow HO^- + HO\cdot + Fe^{3+}$$
$$HO\cdot + CH_2 = CHX \rightarrow HOCH_2 - \dot{C}HX$$
$$2\,Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow 2\,Fe^{2+} + 2\,H^+ + O_2$$

verlaufen soll (43, 44, 45, 46).

Da aber der Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds durch Eisen ohne Zusatz von Monomeren noch nicht widerspruchsfrei festliegt [Abel (47)], kann man auch bei dieser Redoxkatalyse nicht von einer endgültigen quantitativen Klärung sprechen. In Analogie dazu schreibt man für die Reduktion von Benzoylperoxyd durch Fe^{2+}-Verbindungen

$$(C_6H_5COO)_2 + Fe^{2+} \rightarrow C_6H_5COO^- + C_6H_5COO\cdot + Fe^{3+}$$

Die Ionenschreibweise bedeutet nur die einfachste Darstellung. Tatsächlich ist die Reaktion mancher Peroxyde, beispielsweise des Cumolhydroperoxyds im cold rubber-Prozeß mit Fe^{2+} sicher komplizierter.

Wenn bei einem Redoxsystem nicht nur eine Art Radikale gebildet wird, sondern verschiedene, wird die quantitative kinetische Analyse noch wesentlich komplizierter. Solche Systeme sind beispielsweise Persulfat oder Wasserstoffsuperoxyd und Thiosulfat oder Bisulfit oder Hyposulfit. Hier muß das System ohne und mit Monomeren analysiert werden, und man kennt noch in keinem Fall die eindeutige Kinetik ohne Monomeres. Damit sind die Schlüsse, die man aus der Reaktion dieser Redoxsysteme mit den Monomeren zieht, entsprechend unsicher.

5. Ausblick

Abschließen möchte ich mit einer durch Bakterien bewirkten Polymerisation. Wir haben die seit Jahrzehnten bekannte Schleimbildung aus Zuckersäften untersucht, die vor etwa 10 Jahren dadurch Interesse gewann, daß man aus Saccharose enzymatisch das Blutersatzmittel Dextran herstellte. Das in diesem System wirksame Enzym vermag unter Spaltung von Saccharose in Glukose und Fruktose die Glukoseeinheiten hauptsächlich in 1,6-Stellung zu verknüpfen.

Durch Auswahl geeigneter Bakterienstämme kann man zu so hochmolekularen Polyzuckern kommen, daß noch ihre ½%-igen Lösungen in Wasser nicht nur strukturviskos sind, sondern ausgesprochene Thixotropie zeigen. Diese ist bei diesen Systemen wohl nicht durch die Wechselwirkung fester Teilchen untereinander zu erklären, sondern kommt dadurch zustande, daß Makromoleküle von ca. 100 Millionen Molekulargewicht bereits in verdünnten Lösungen für die Einstellung ihrer aufgezwungenen und ihrer selbständigen thermodynamisch-statistisch gegebenen Form und Lage die Zeit von Minuten benötigen (48).

Mit diesem Hinweis auf den Polymerisationsgrad der gebildeten Polymeren, dessen Aufklärung einen weiteren Problemkreis der Polymerkinetik darstellt, möchte ich meine Ausführungen schließen.

Zusammenfassend kann man die Situation wohl so ausdrücken: Auf Grund von kinetischen Messungen müssen zur Zeit eine Fülle von Reaktionsmöglichkeiten bei Polymerisationsreaktionen angenommen werden. Über den Chemismus des chemischen Detailgeschehens dieser Reaktionen wissen wir aber noch recht wenig.

Die Ausdeutung von kinetischen Meßergebnissen ist prinzipiell immer mit einem „als ob" belastet. Der gefundene Reaktionsablauf erklärt sich am besten so, als ob bestimmte Radikale und Moleküle miteinander reagierten. Er ist aber erst gesichert, wenn in weiteren unabhängigen Versuchen diese Reaktionspartner bestimmt werden. Das ist bei Radikalkonzentrationen von weniger als 1/1000 keine einfache präparative Arbeit. Der Organiker wieder, der das eine oder andere Reaktionsprodukt herauspräpariert, hat immer zu berücksichtigen, daß dessen Exi-

stenz bei einem so komplexen Reaktionsgeschehen, wie der Polymerisation, nur im Zusammenhang mit quantitativen kinetischen Messungen hinreichend beweiskräftig ist.

6. Zusammenfassung

Nach einem kurzen Überblick über den Ablauf der Radikalpolymerisation wird speziell der Sauerstoffeinfluß auf die Polymerisation an einigen Beispielen aufgezeigt und diskutiert. Für ein allgemeines Reaktionsschema nach unseren heutigen Erkenntnissen maßgebend wird die rasche Abreaktion des Sauerstoffs mit allen vorhandenen Radikalen und die schnelle Weiterreaktion des so gebildeten Peroxyradikals angesehen, speziell die Rekombination von 2 ROO. = ROOR + O_2. Daß dieses Rahmenschema selbstverständlich nicht für jeden Einzelfall zutrifft, wird am Beispiel der Polymerisation von Phosphornitrilchlorid in Lösung gezeigt, wo die Hemmung des Lösungsmittels durch Sauerstoffzusatz beseitigt wird. Abschließend wird darauf hingewiesen, daß die Polymerisationskinetik wie die Kinetik überhaupt nur „Als-ob-Aussagen" machen, d. h. einen Reaktionsablauf nahelegen kann, der in der Regel durch andere Methoden präparativer oder analytischer Art gesichert werden muß.

Schrifttum

1) Breitenbach, J. W., Mh. Chem. **71**, 275 (1938).
2) Flory, P. J., J. Amer. Chem. Soc. **59**, 214 (1937).
3) Bartlett, P. D., Angew. Chem. **67**, 45 (1955).
4) Mayo, F. R., J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3689 (1948).
5) Lewis, F. M. und F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1533 (1948).
6) Gregg, R. A. und F. R. Mayo, Disc. Farad. Soc. **2**, 328 (1947).
7) USA-Patent 2 438 021, C. A. **42**, 5045 h (1948).
8) Müller, E., Angew. Chem. **64**, 233 (1952).
9) Stockmayer, W. H. und L. H. Peebles, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 2278 (1953).
10) Marvel, C. S. und W. S. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 4600 (1953).
11) Breitenbach, J. W., Makromol. Chem. **7**, 147 (1952).
12) Croizier, R. N., O. L. Wheeler und S. L. Ernst, J. Polym. Sci. **8**, 409 (1952).
13) Wheeler, O. L., E. Lavin und R. N. Crozier, J. Polym. Sci. **9**, 157 (1952).
14) Bryant, W. M. D., J. Polym. Sci. **6**, 359 (1951).
15) Roedel, J. M., J. Amer. Chem. Soc. **75**, 6110 (1953).
16) Burnett, G. M., M. George und H. W. Melville, J. Polym. Sci. **16**, 31 (März 1955).
17) Mark, H. F., Angew. Chem. **67**, 53 (1955).
18) Schulz, G. V. und E. Husemann, Z. phys. Chem. **B 36**, 184 (1937).
19) Suess, H., K. Pilch und H. Rudorfer, Z. phys. Chem. **A 179**, 361 (1937).
20) Walling, Ch., E. R. Briggs und F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 1145 (1946).
21) Johnson, D. H. und A. V. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 938 (1952).
22) Rusell, K. E. und A. V. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 5052 (1953).
23) Walling, Ch. und E. R. Brigg, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 1141 (1946).
23a) Melville, H. W., Proc. Roy. Soc. **A 225**, 330 (1954).
24) Melville, H. W., Proc. Roy. Soc. **A 163**, 511 (1937); **167**, 99 (1937).
25) Schulz, G. V. und G. Wittig, Naturw. **27**, 387 u. 456 (1939).
26) Mayo, F. R. und R. A. Gregg, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1284 (1948).
27) Engler, C. und J. Weißberg, Kritische Studien über die Vorgänge bei der Autoxydation S. 179 (Braunschweig 1904).
28) Moureu, C. und C. Dufraisse, Bull. Soc. Chim. France (4) **35**, 1564 (1924).
29) Staudinger, H. und A. Schwalbach, Ann. Chem. **488**, 33 (1931).
30) Taylor, H. S. und A. A. Vernon, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 2527 (1937).
31) Patat, F., Z. Elektrochem. **47**, 688 (1941).
32) Kern, W., Makromol. Chem. **2**, 48 (1948).
33) Kwart, H., Dissert. (Harv. Univ. 1948); (Bartlett l. c.) S. 292 (1952).
34) Patat, F. und F. Kollinsky, Makromol. Chem. Staudinger Festb. S. 292 (Heidelberg 1951).
35) Patat, F. und K. Frömbling, Mh. Chem. **86**, 718 (1955).
36) Winnacker, K. und F. Patat, D.R.P. J 61 252 (I. G. Höchst) (1937).
37) Kern, W. und H. Jokusch und A. Wolfram, Makromol. Chem. **4**, 223 (1949).
38) Kern, W., Makromol. Chem. **1**, 209 (1947).
39) Kern, W., Makromol. Chem. **1**, 249 (1947).
40) Kern, W., Angew. Chem. **A 59**, 168 (1947).
41) Kern, W., Makromol. Chem. **2**, 48 (1948).
42) Kern, W., Angew. Chem. **61**, 471 (1949).
43) Baxendale, J. H., S. Bywaters und M. G. Evans, Trans. Farad. Soc. **42**, 67 (1946).
44) Baxendale, J. H., M. G. Evans und J. K. Kilham, Trans. Farad. Soc. **42**, 688 (1946).
45) Baxendale, J. H., M. G. Evans und G. S. Park, Trans. Farad. Soc. **42**, 155 (1946).
46) Evans, M. G., J. Chem. Soc. London **1947**, 266.
47) Abel, E., Mh. Chem. **86**, 326 (1955).
48) Patat, F. und J. Hartmann, Makromol. Chem. **18**, (1956).

Diskussion

R. Köhler (Düsseldorf): Meines Wissens werden alle als Blutersatzstoffe benutzten Dextrane durch nachträglichen Abbau der durch Einwirkung von Leuconostoc-Arten auf Rohrzucker entstehenden außerordentlich hochmolekularen Produkte hergestellt.

M. Samec (Ljubljana, Jugoslavien): Woher stammen die Enzyme zur Schleimbildung aus Sacharose?

K. Götz (Hilden/Rhld.): Bestehen kinetische Zusammenhänge über die Spaltungsenergien, die eine bessere Vorstellung ermöglichten? Z. B. Bei CH_4 ist die Spaltungsenergie von CH bekannt, die bei CCl_4 für C—Cl fällt und schließlich bei Triphenylmethan für C—H 40 kcal aufweist? Die Energiestufe könnte für die Auslösung von Bedeutung sein.

J. Stauff (Frankfurt a. M.): Ist es möglich, Dextrane mittleren Molgewichts durch direkte Polymerisation herzustellen?

M. Richter (Schönberg i. Ts.): Es ist bekannt, daß Restlösungsmittel schwer aus hochmolekularen Stoffen entfernbar sind. Sind Vorstellungen über Zusammenhänge zwischen Reaktionsknäuel, Reaktionskinetik und obiger Beobachtung herstellbar.

J. L. von Eichborn (Essen): Zur Frage der auch von Herrn Patat erwähnten und zwar hier enthemmenden Mitwirkung von O in der Polymerisationsreaktion möchte ich mir eine Frage erlauben, ob bei der Hypothese von „Zwischenverbindungen" bei solchen Vorgängen die Analogie zur Rolle der Solvatation bei Einer-Über-Molekülgewichten weiterhelfen kann? Soviel mir

in Erinnerung, wird die „Polymerisation" von niedermolekularen Verbindungen in Lösung, soweit deren Untersuchung u. a. vor allem K. L. Wolf und Mitarb. zu verdanken ist, durchaus von der Art des Lösungsmittels beeinflußt. Herr Patat hat im Zusammenhang der O-Wirkung auf die Blockierung der Polymerisation durch Lösungsmittel von eigentlich unerwarteter Erscheinung gesprochen. Nach den Erfahrungen mit „niedermolekularer Polymerisation" (z. B. Alkoholen) in unpolaren Lösungsmitteln scheint mir das nicht so ganz unerwartet. Überhaupt ist bei allen Verbindungsbildungen unter Betätigung zwischenmolekularer Kräfte in Lösungen die Konkurrenz zwischen Assoziation einerseits, Solvatation und auch Adsorption an Grenzflächen andererseits, wobei Bindungsenergien auch von der Größenordnung chemischer Reaktionsenergien auftreten, eine allgemein zu beachtende Erscheinung.

Schlußwort: F. Patat (München)

Zur Bemerkung Götz: Über die Reaktionsfähigkeit von Radikalen bei Polymerisationsreaktionen sind nicht nur relative Werte bekannt, sondern absolute Geschwindigkeitskonstanten. Mit anderen Worten, man kann in vielen Fällen angeben, wieviele Stöße ein Radikal bei gegebener Temperatur mit einem Monomeren ausführen muß, um zur Reaktion zu kommen. Aus diesen quantitativen Zahlen lassen sich auch eindeutige Zusammenhänge mit der Bildungstendenz dieser Radikale ableiten.

Zur Bemerkung Stauff: Das mittlere Molgewicht von Dextranen ist von der Art des verwendeten Bakterienstammes und den Reaktionsbedingungen abhängig, unter denen es hergestellt wurde.

Bei Dextranen, die mit Enzympräparaten des Bakterienstammes Leuconostoc mesenteroides B 512 synthetisiert wurden, übten folgende Faktoren einen Einfluß auf das mittlere Molekulargewicht und auf die Molgewichtsverteilung aus.

a) Die Anfangssaccharose-Konzentration,
b) die Enzymkonzentration,
c) die Reaktionstemperatur,
d) Zusätze von „primer" Molekülen, wie Maltose, oder niedermolekularem Dextran.

Einen Überblick über die Möglichkeiten, die enzymatische Dextransynthese in Richtung der Erzeugung von Dextranen bestimmter Molgewichte zu steuern, gibt die Arbeit von H. M. Tsuchiya und Mitarb.: „Factors Affecting Molecular Weight of Enzymatically Synthesized Dextran", J. Amer. Chem. Soc. **77**, 2412 (1955).

Zur Bemerkung Samec: Man kennt heute ca. 100 Bakterienstämme, die Enzyme produzieren, welche Saccharose bzw. Dextrine in Dextrane umwandeln können. Eine Zusammenstellung der wichtigsten Stämme findet sich in der Arbeit von A. Jeanes und Mitarb.: „Characterization and Classification of Dextrans from Ninety-six Strains of Bacteria", J. Amer. Chem. Soc. **76**, 5041 (1954).

Zur Bemerkung Köhler: Auch heute noch werden – soweit bekannt – alle klinisch als Blutplasmaersatzstoffe benutzten Dextrane durch nachträglichen Abbau nativer hochmolekularer Produkte hergestellt. Es ist aber verschiedenen amerikanischen Forschungsgruppen gelungen, durch Zugabe von „primer (Überträger)-Molekülen" die enzymatische Dextransynthese so zu steuern, daß neben höher- und niedermolekularen Produkten auch Fraktionen von klinisch geeigneten Dextranen in nennenswerter Menge entstehen. Eine Beschreibung halbtechnischer Versuche zur enzymatischen Erzeugung als Blutplasmaersatzstoffe geeigneter Dextrane enthält die Arbeit von N. N. Hellmann u. a. „Controlled Enzymatic Synthesis of Dextran". Ind. Eng. Chem. **47**, 1593 (1955). Dort finden sich auch weitere Literaturangaben.

Aus dem Kautschukinstitut an der Technischen Hochschule Hannover

Die Vulkanisation des Naturkautschuks durch Verbindungen der Thiuramreihe[1])

Von Walter Scheele

Mit 24 Abbildungen

(Eingegangen am 12. Januar 1956)

I. Einführung und Problemstellung

Solange man Naturkautschuk kennt und ihn durch eine Vulkanisation zu Artikeln vorherrschender Hochelastizität verarbeitet, hat es nicht an Bemühungen gefehlt, einen Einblick in die sich dabei zwischen dem Vulkanisationsmittel (zumeist Schwefel) und dem Kautschuk abspielenden Reaktionen zu gewinnen. Aber trotz aller Versuche, den Mechanismus der im Zuge der Vulkanisation ohne Frage hervorgerufenen Vernetzung der Makromoleküle aufzuklären, kann zur Zeit von keiner der zahlreichen Vulkanisationsreaktionen ein in jeder Hinsicht gesichertes Bild entworfen werden. Diese Sachlage beleuchtet offenbar die großen Schwierigkeiten, denen man bei der experimentellen Bearbeitung der Vulkanisationsvorgänge begegnet. Indessen gewinnt man beim Studium der Literatur den Eindruck, als ob in methodischer Hinsicht auch nicht immer zweckmäßig vorgegangen wurde. Während man sich nämlich im allgemeinen darauf beschränkte, die hervortretenden chemischen Merkmale einer Vulkanisationsreaktion zu beschreiben, und im übrigen die physikalisch-technischen Eigenschaften als Kriterien heranzog, versäumte man, durch Anwendung der quantitativen chemischen Analyse den Umsatz der Vulkanisationsmittel zu studieren. Man sollte

[1]) Die vorliegende Abhandlung wurde in Anlehnung an einen Vortrag niedergeschrieben, den Verf. vor der Kolloid-Gesellschaft anläßlich deren Tagung in Bad Oeynhausen Ende Oktober 1955 gehalten hat. Sie beschränkt sich auf die Wiedergabe und Diskussion der wesentlichen Ergebnisse, die beim Studium der Thiuram-Vulkanisation bislang erhalten wurden. Wenn man sich bezüglich Einzelheiten unterrichten möchte, müssen die Originalabhandlungen eingesehen werden. Sie sind sämtlich in der Zeitschrift „Kautschuk und Gummi", Jahrgang 1955, erschienen.

aber meinen, daß gerade das Studium des chemischen Umsatzes Fortschritte bei der Aufklärung der Vulkanisationsreaktionen erbringen wird und die dabei erzielten Ergebnisse auch für den Kautschukchemiker, der die Vulkanisationsprozesse zu steuern hat, von Bedeutung sein werden.

Man kann zwischen drei Möglichkeiten der Vulkanisation des Kautschuks unterscheiden[2]):

1. Die Vulkanisation des Kautschuks nur durch Schwefel bei Anwesenheit von Metalloxyden, insbesondere Zinkoxyd.
2. Die Vulkanisation des Kautschuks durch Schwefel, jedoch beschleunigt durch eine Reihe spezieller organischer Verbindungen. Solche sind u. a. die Tetraalkylthiuramdisulfide sowie die Tetraalkylthiurammonosulfide, die Dialkyldithiocarbaminate ein- und zweiwertiger Metalle sowie die Dialkylammoniumdithiocarbaminate, die Xanthogenate, die Salze von Dithiosäuren, organische Basen (Diphenylguanidin, Anilin, Di-o-tolylbiguanid u. ä. m.), Mercaptobenzothiazol sowie dessen Salze, Mercaptobenzozimidazol.
3. Die Vulkanisation des Kautschuks ohne Schwefel, hervorgerufen durch spezielle Vulkanisationsmittel. Solche sind organische Peroxyde, Polynitroverbindungen sowie aromatische Dinitrosoverbindungen, aliphatische Dithiole, Tetraalkylthiuramdisulfide, Chinondioxime in Anwesenheit von Oxydationsmitteln – z. B. PbO_2-, Dithiosäuren (z. B. Dithiodipinsäure), Derivate des Diazoaminobenzols u. ä. m.

Man sieht nun, daß die Tetraalkylthiuramdisulfide zu denjenigen Verbindungen gehören, die den Kautschuk in Abwesenheit von Schwefel, d. h. selbst, zu vulkanisieren vermögen, indessen auch als Vulkanisationsbeschleuniger wirken. Dieser Sachverhalt bildete einen der Gründe, weswegen wir unsere systematischen Untersuchungen über den Chemismus der Vulkanisationsreaktionen mit dem Studium der Thiuram-Vulkanisation begannen.

Bevor auf die Ergebnisse, die bei der Vulkanisation des Kautschuks durch Tetramethyl-, Tetraäthyl- und Tetrapropylthiuramdisulfid erhalten wurden, eingegangen wird, möge einiges über die chemischen Eigenschaften der Tetraalkylthiuramdisulfide gesagt werden, weil das für das Verständnis der späteren Ausführungen wünschenswert sein mag.

a) Thiuramdisulfide werden bei höheren Temperaturen in Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Tetraalkylthioharnstoff gespalten[3]). Hierbei ist das entsprechende Thiurammonosulfid offenbar ein Zwischenprodukt.

b) Thiuramdisulfide werden durch Reduktionsmittel, so z. B. schon durch Dodecylmerkaptan[4]), leicht in die entsprechende Dithiocarbaminsäure übergeführt, die unter Abspaltung von Schwefelkohlenstoff in Dialkylammoniumdithiocarbaminat übergeht. Darauf kann man eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Thiuramdisulfiden gründen[5]).

c) Die Dithiocarbaminate aller Art gehen bei Behandlung mit Jod, Wasserstoffperoxyd u. ä. m. in Thiuramdisulfide über, Reaktionen, die zu ihrer quantitativen Bestimmung herangezogen werden können[6]).

d) Thiuramdisulfide entstehen durch Umsatz ihrer Monosulfide mit elementarem Schwefel bei mäßiger Temperatur.

e) Bei Behandlung mit Kaliumcyanid gehen die Thiuramdisulfide in Thiurammonosulfid und Kaliumthiocyanat über[7]).

f) Thiuramdi- und Thiurammonosulfide werden durch Alkalilaugen sowie durch Amine gespalten. Bei der Alkalispaltung der Thiurammonosulfide entsteht in stöchiometrisch verlaufender Reaktion das betreffende sekundäre Amin[8]).

g) Lösungen der Thiuramverbindungen in polaren Lösungsmitteln sind speziell am Licht nicht längere Zeit haltbar; die Verbindungen zersetzen sich dabei.

Aus allem geht hervor, daß die Thiuramverbindungen höchst reaktionsfähig sind.

---

[2]) Einen ausgezeichneten Überblick über den derzeitigen Stand unserer Kenntnisse über Vulkanisationsreaktionen hat E. H. Farmer in: Advances in Colloid Science **6**, 299–361 (New York 1946) gegeben. Obwohl schon 10 Jahre zurückliegend, ist diese umfassende Abhandlung immer noch von höchstem Wert.

[3]) v. Braun und Stechele, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 2280 (1903).

[4]) Craig, D. und Mitarb., J. Polym. Sci. **6**, 1–5 (1951).

[5]) Scheele, W. und Chr. Gensch, Kautschuk u. Gummi **7**, 124 (1954).

[6]) Scheele, W. und Chr. Gensch, Kautschuk u. Gummi **6**, 150 (1953).

[7]) v. Braun, I. und Stechele, loc. cit., Fußn. 3): Auch der Umsatz von Thiuramdisulfid mit KCN kann bedingt zur quantitativen Bestimmung von Thiuramdisulfid herangezogen werden [W. Scheele und Chr. Gensch, Kautschuk u. Gummi **7**, 122 (1954)].

[8]) Die Alkalispaltung des Thiurammonosulfids kann zu seiner quantitativen Bestimmung herangezogen werden [W. Scheele und Chr. Gensch, Kautschuk u. Gummi **7**, 125 (1954)].

Weil zwischen Thiuramdisulfiden und Thiurammonosulfiden insofern eine Beziehung besteht, als sich das Disulfid aus Monosulfid und Schwefel bilden kann, bei höheren Temperaturen aber wieder über das Monosulfid zerfällt, hat man wohl gerne angenommen, daß die Thiuramdisulfide bei der Vulkanisation lediglich als Überträger atomaren Schwefels auf den Kautschuk wirken. Es ist aber auch darauf hingewiesen worden, daß bei der Vulkanisation des Kautschuks durch Thiuramdisulfide in Gegenwart von Zinkoxyd das betreffende Zinkdithiocarbaminat gebildet wird; und daher hat man auch angenommen, daß möglicherweise das gebildete Dithiocarbaminat der eigentliche Beschleuniger der Vulkanisation ist; denn daß die Vulkanisation durch Schwefel bei Anwesenheit von Dithiocarbaminat schneller verläuft, ist allgemein bekannt und eine in der Vulkanisationstechnik vielfach genutzte Erfahrung[9]).

Daß die Vulkanisation des Naturkautschuks durch Thiuramdisulfide letztlich und hauptsächlich durch Schwefel hervorgerufen wird, scheinen auch D. Craig und Mitarb. aus ihren Untersuchungen zu folgern[10]). Sie haben die chemischen Eigenschaften der Thiuramverbindungen eingehender untersucht und unter Berücksichtigung der dabei erhaltenen Ergebnisse auch zu der Frage nach dem Mechanismus der Thiuram-Vulkanisation Stellung genommen. Die von ihnen dargestellten Vulkanisate wurden der Kurzwegdestillation unterworfen. Die dabei erhaltenen Verbindungen wurden identifiziert und zum Teil auch quantitativ bestimmt. Obwohl man der Anwendung der an und für sich eleganten Methode der Kurzwegdestillation im Hinblick auf die außerordentliche Empfindlichkeit der Thiuramverbindungen und ihrer Abkömmlinge etwas skeptisch gegenübersteht, mögen die Ergebnisse, zu denen D. Craig und Mitarb. gelangen, kurz erörtert werden.

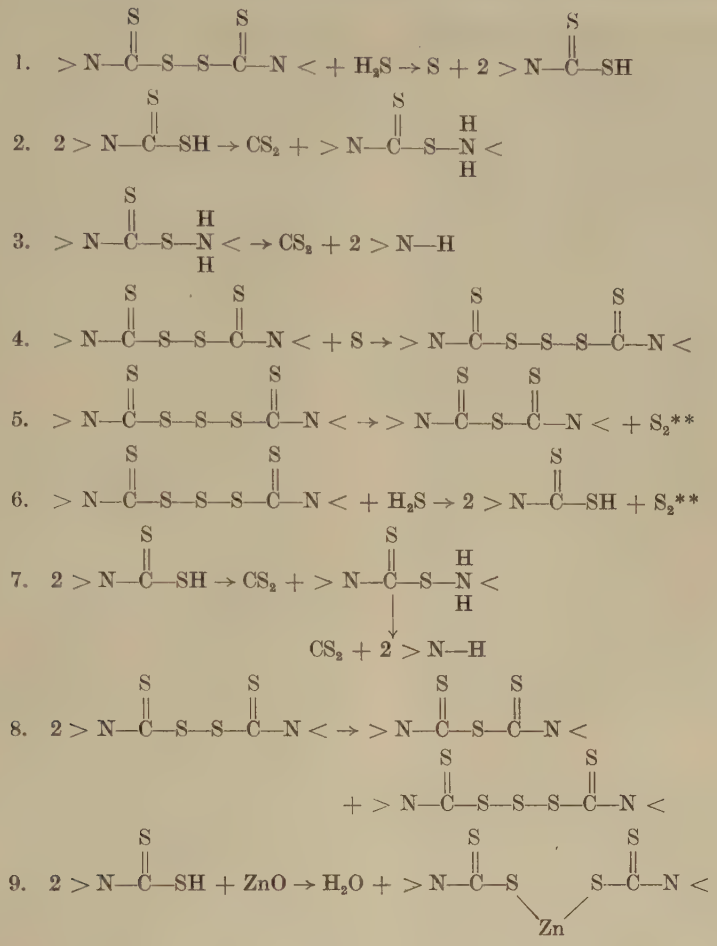
Die Autoren nehmen an, daß die Thiuram-Vulkanisation durch einen Umsatz des Thiuramdisulfids mit Schwefelwasserstoff eingeleitet wird, dessen Bildung sie u. a. auch durch eine unmittelbare Reaktion des Disulfids mit den Polyisoprenketten erklären. Tatsächlich könnte man unterstellen, daß sich eine gewisse Menge an Thiurammonosulfid bildet und der dabei freiwerdende Schwefel mit dem beweglichen Wasserstoff der α-Methylengruppen des Polyisoprens Schwefelwasserstoff bildet. Sein Umsatz mit Thiuramdisulfid würde zur Entstehung von freiem Schwefel und Dithiocarbaminsäure (1) führen, die nach (2) zu Schwefelkohlenstoff und Dialkylammoniumdialkyldithiocarbaminat reagieren würde, das nach (3) endlich in Schwefelkohlenstoff und Dialkylamin zerfallen könnte. Der in Reaktion (1) entstandene Schwefel soll sich nach (4) mit Thiuramdisulfid umsetzen, dessen Existenz von D. Craig und Mitarb. freilich nicht nachgewiesen werden konnte und das auch von anderen Experimentatoren weder bei der Thiuram-Vulkanisation noch im Zuge anderer Studien gefunden wurde. Aber es wird von dem Trisulfid weiterhin angenommen, daß es sich mit Thiurammonosulfid und Bi-Radikalen S_2** ins Gleichgewicht setzt (5) bzw. von dem in Reaktion eingehenden Schwefelwasserstoff in Dithiocarbaminsäure und Radikale des S_2** zerlegt wird (6). Die dabei gebildete Dithiocarbaminsäure erfährt weitere Umsetzungen nach (7) analog (2) und (3). Endlich diskutieren D. Craig und Mitarb. ein Gleichgewicht zwischen Thiuramdisulfid und Thiuramtrisulfid sowie Thiurammonosulfid (8).

Nun heben die Autoren selber hervor, daß die Konzentration des Schwefelwasserstoffs, der im übrigen noch niemals als Reaktionsprodukt der Thiuramvulkanisation nachgewiesen wurde, bei Anwesenheit von Zinkoxyd, in dessen Gegenwart die Vulkanisation mittels Thiuramdisulfiden im allgemeinen ausgeführt wird, nur gering sein wird. Tatsächlich sollte man annehmen, daß unter diesen Umständen der Schwefelwasserstoff – sofern er überhaupt entsteht – durch das Zinkoxyd als Zinksulfid gebunden wird. Das würde u. E. aber bedeuten, daß die Konzentration der Dithiocarbaminsäure, die vorzüglich durch Reduktion des Thiuramdisulfids mittels Schwefelwasserstoff nach (1) entstehen soll, auch nur gering sein kann und sie im übrigen, statt nach (2), (3) bzw. (7) zu zerfallen, ebenfalls durch Zinkoxyd als Zinkdithiocarbaminat gebunden wird (9).

Wir stellen also fest, daß die im Zuge einer Vulkanisation des Kautschuks durch Thiuramdisulfid gebildete Menge an Dithiocarbaminat den von D. Craig und Mitarb. postulierten und nicht unmöglichen, im Gegenteil durchaus plausiblen Reaktionen zufolge in Gegenwart von Zinkoxyd nur gering sein

[9]) Eine kurze, indessen das Wesentliche hervorhebende Darstellung der Literatur auf dem Gebiete der Thiuram-Vulkanisation haben D. Craig, A. E. Juve und W. L. Davidson, J. Polym. Sci. **5**, 710–711 (1950) gegeben.

[10]) Craig, D. und Mitarb., J. Polym. Sci. **5**, 709 bis 718 (1950); **6**, 1–5, 7–11, 13–20, 177–187 (1951) und **8**, 321–335 (1952).



kann, sofern sie einzig nach Reaktion (1) entsteht.

Nun hat aber A. Jarrijon[11]), der wohl erstmalig eine quantitative Analyse der Thiuramvulkanisation vornahm, wobei er sich zur Analyse des gebildeten Dithiocarbaminats der spektroskopischen Methode bediente, festgestellt, daß die Ausbeute an Zinkdithiocarbaminat beträchtlich ist. Seinen Untersuchungen zufolge ergibt sich, daß sich in den ausreagierten Vulkanisaten stets zwischen 70 und 76% an Zinkdithiocarbaminat, bezogen auf die Menge des vorgelegten Thiuramdisulfids, vorfinden; und er kommt zu dem Ergebnis, daß die endliche Ausbeute an Zinkdithiocarbaminat bei der Thiuram-Vulkanisation, die er am Beispiel des Tetramethylthiuramdisulfids studierte, überhaupt praktisch konstant ist und etwa 75 Mol% des eingesetzten Thiuramdisulfids beträgt.

Die große Ausbeute an Zinkdithiocarbaminat führte A. Jarrijon zu einer ganz anderen Deutung der Thiuram-Vulkanisation. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, folgert er, daß das Thiuramdisulfid in Form seiner Radikale = N—C(S)—S* an die Doppelbindungen der Polyisoprenkettenmoleküle angelagert wird und das Addukt in weiterer Reaktion mit den Struktureinheiten der Kautschukfadenmoleküle Dithiocarbaminsäure abspaltet, worauf Vernetzung erfolgt. Den praktisch konstanten Grenzwert der Dithiocarbaminatausbeute deutet er durch Annahme eines nach der Statistik verlaufenden Umsatzes, dessen nähere Interpretierung so ohne weiteres freilich nicht überzeugt. Wesentlich ist, daß A. Jarrijon für eine Vernetzung der Makromoleküle des Kautschuks über C—C-Bindungen eintritt, mit welcher Auffassung er zum Zeitpunkt der Veröffentlichung seiner Arbeit wohl praktisch alleine dagestanden haben mag. Indessen muß darauf hingewiesen werden, daß auch E. H. Farmer und S. E. Michael[12]) eine Reaktion des Thiuram-

[11]) Jarrijon, A., Rubber Chem. Technol. **19**, 1061 (1946).

[12]) Farmer, E. H. und S. E. Michael, J. Chem.Soc. **1942**, 516.

disulfids über Radikale nicht für ausgeschlossen halten. Sie sollte aber immer wesentlich zu einer C—C-Vernetzung führen.

So stehen sich also in der Diskussion über den Mechanismus der Thiuram-Vulkanisation zur Zeit zwei Auffassungen gegenüber: Nach der einen handelt es sich im wesentlichen um eine Vulkanisation durch aktiven Schwefel, wobei dem Thiuramdisulfid letztlich die Rolle eines Schwefelüberträgers zukommt; nach der anderen handelt es sich um eine Reaktion der Thiuramdisulfide in Form ihrer Radikale mit dem Kautschuk, deren weiteres Ergebnis die Aufrichtung intermolekularer Kohlenstoff-Bindungen ist, wobei das Disulfid zum großen Teil in Zinkdithiocarbaminat übergeht.

Es war das Ziel aller unserer bisherigen Untersuchungen, wenn möglich eine Entscheidung zwischen diesen beiden Auffassungen herbeizuführen und jedenfalls durch Anwendung geeigneter quantitativer chemischer Analysenverfahren einen Einblick in den Ablauf der bei der Thiuram-Vulkanisation stattfindenden Reaktionen zu gewinnen.

II. Experimentelles

Es sei hervorgehoben, daß bei allen zu beschreibenden Untersuchungen „pale crepe" als Ausgangsmaterial verwendet wurde. Durch eine erschöpfende Extraktion mit Aceton im Soxhlet-Apparat wurde er von Verunreinigungen so weit wie auf diese Weise möglich befreit. Eine jeweils genau eingewogene Menge so vorbehandelten und anschließend mastizierten Kautschuks wurde im Zuge weiterer Bearbeitung auf einem Walzenstuhl zunächst mit Zinkoxyd und dann mit Thiuramdisulfid (beide genau eingewogen) bei möglichst tiefer Temperatur (zumeist etwa 40° C) innig vermischt. Die Vulkanisation wurde im Thermostaten (Temperaturkonstanz $\pm$ 0,1° C) ausgeführt, wobei die Mastikate sich in festverschlossenen Formen befanden. Nach jeweils genau gemessenen Zeiten wurden die Formen aus dem Thermostaten herausgenommen und mit Wasser schnell auf Raumtemperatur gekühlt, um die Reaktion praktisch zum Stillstand zu bringen. Auf diese Weise wurde bei verschiedenen Temperaturen und jeweils systematisch ansteigenden Reaktionszeiten eine größere Anzahl von Vulkanisaten als runde Scheiben mit einem Durchmesser von 70 bzw. 80 mm und einer Dicke von etwa 3 mm dargestellt. Sie wurden in kleine Stücke zerschnitten und eine genau gewogene Menge davon zur Extraktion gebracht.

Im allgemeinen ist es üblich, Vulkanisate des Kautschuks mit siedenden Lösungsmitteln zu extrahieren, wobei zumeist Aceton verwendet wird. Eingehende Voruntersuchungen ergaben aber, daß dieses Vorgehen jedenfalls bei der Analyse der Thiuram-Vulkanisate nicht zu exakten Ergebnissen führt. Folgendes stellte sich nämlich heraus:

1. Die Tetraalkylthiuramdisulfide werden durch siedende organische Lösungsmittel, insbesondere durch polare Lösungsmittel von der Art des Acetons, und speziell am Licht, zersetzt[13]). Augenscheinlich wird ihre Spaltung durch die Anwesenheit von Zinkdithiocarbaminaten beschleunigt. Am empfindlichsten ist in dieser Hinsicht das Tetramethylthiuramdisulfid, das auch das thermisch instabilste Thiuramdisulfid sein dürfte. Wesentlich günstiger sind die Verhältnisse beim Tetrapropylthiuramdisulfid beschaffen, während das Tetraäthylthiuramdisulfid eine Mittelstellung einnimmt.
2. Während der Extraktion der Thiuram-Vulkanisate mit siedenden organischen Lösungsmitteln, die eine geraume Zeit – etwa 24 Std. – in Anspruch nimmt, schreitet die Vulkanisation in den noch nicht ausreagierten Vulkanisaten weiter fort. Daher müssen sämtliche Analysenergebnisse – obwohl als solche richtig – zu falschen Ergebnissen führen.

Wegen der unter (1) und (2) kurz zusammengefaßten Ergebnisse unserer Voruntersuchungen[14]) wurden die Vulkanisate bei Zimmertemperatur und im Dunkeln mit reinstem Essigester extrahiert, der sich als besonders brauchbares Lösungsmittel erwies. Er wurde selbstverständlich verschiedentlich erneuert, und man achtete sorgfältig darauf, daß die Extraktion auch in jedem Falle quantitativ war, wozu eine Behandlung mit Essigester während fünf Tagen erforderlich ist. Die Extrakte wurden gesammelt und zu einem bestimmten Volumen in einem Meßkolben mit Essigester aufgefüllt.

Die qualitative Untersuchung der Extrakte ergab, daß sie große Mengen an Zinkdithiocarbaminat enthalten, kenntlich an der Bildung von braun-rot gefärbtem Kupferdithiocarbaminat auf Zusatz von Kupfersulfat. Vulkanisate kurzer Reaktionszeiten enthielten auch noch nicht umgesetztes Thiuramdisulfid, das sich nach Zerstörung des ge-

[13]) Jarrijon, A. (loc. cit., Fußn. 11) z. B. bemerkt, daß seine durch Behandlung mit Tetramethylthiuramdisulfid hergestellten Vulkanisate bei der Extraktion mit siedendem Aceton Lösungen ergaben, die kein Thiuramdisulfid mehr enthielten.

[14]) Genaueres hierüber vgl. W. Scheele, O. Lorenz und W. Dummer, Kautschuk u. Gummi 7, 275 (1954).

bildeten Zinkdithiocarbaminats mittels Säure durch erneute Ausscheidung von Kupferdithiocarbaminat auf Zusatz von Hydrochinon und Kupfersulfat zu dem Extrakt zu erkennen gibt. In Übereinstimmung mit A. Jarrijon konnte kein Thiurammonosulfid in den Extrakten nachgewiesen werden. So kam es denn darauf an, die in den Extrakten der Vulkanisate in Abhängigkeit von der Vulkanisationstemperatur und der Vulkanisationszeit jeweils vorhandene Menge an Zinkdithiocarbaminat und Thiuramdisulfid quantitativ zu bestimmen[15]).

Zur quantitativen Analyse der Extrakte der Thiuram-Vulkanisate wurde von uns erstmalig die konduktometrische Titration angewendet. Ihre Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit wurde zunächst durch ein entsprechendes Studium der Lösungen der reinen Verbindungen geprüft.

Es zeigte sich, daß man Dithiocarbaminate jeglicher Art in wässerig-acetonischer Lösung durch konduktometrische Titration mittels starker Säuren mit großer Genauigkeit bestimmen kann. Diese Analyse wird durch Anwesenheit von Thiuramdisulfiden nicht gestört. Es wurde ferner gefunden, daß die Thiuramdisulfide in ebenfalls wässerig-acetonischer Lösung nach Zusatz von wenig Hydrochinon mit Kupfersulfatlösung konduktometrisch titriert werden können. Da diese Bestimmungsmethode der Thiuramdisulfide durch Anwesenheit von Dithiocarbaminat selbstverständlich gestört wird, mußte die quantitative Analyse von Disulfid und Dithiocarbaminat nebeneinander so ausgeführt werden, daß zunächst eine Bestimmung des Dithiocarbaminats durch Titration mittels Säure vorgenommen wurde, worauf dann (eventuell nach Neutralisation der Hauptmenge überschüssiger Titerlösung, nämlich der Säure) die quantitative Bestimmung des Thiuramdisulfids durch Titration der gleichen Lösung mit Kupfersulfat nach Zusatz von Hydrochinon ausgeführt werden konnte. Die Analysen werden zweckmäßig bei etwa 45° C durchgeführt (Thermostat).

Die quantitative Bestimmung des in den Extrakten jeweils vorhandenen Dithiocarbaminats und Thiuramdisulfids wurde nun so ausgeführt, daß man ein genau abgemessenes Volumen des Extraktes im Leitgefäß vorlegte, den Essigester im Vakuum abdestillierte, den Rückstand mit Aceton aufnahm und nun mit so viel Wasser versetzte, daß eine Ausscheidung von Dithiocarbaminat bzw. Thiuramdisulfid eben vermieden wurde. Darauf wurde die erhaltene Lösung in der beschriebenen Weise konduktometrisch titriert[16]).

Daß speziell bei der acidimetrischen Leitfähigkeitstitration tatsächlich nur das gebildete Zinkdithiocarbaminat erfaßt wird und nicht etwa auch u. U. im Kautschuk noch vorhandene und möglicherweise in den Extrakt gelangende Verunreinigungen oder im Zuge von Nebenreaktionen der Thiuramdisulfide gebildete, indessen nicht isolierte Spaltprodukte, wird durch die folgenden Beobachtungen erhärtet:

1. Aus den eingeengten Vulkanisat-Extrakten scheiden sich beim Erkalten nadelförmige Kristalle ab. Sie haben nach Isolierung und Reinigung durch Umkristallisieren den Schmelzpunkt des betreffenden Zinkdithiocarbaminats.
2. Bei der acidimetrischen Leitfähigkeitstitration des Zinkdithiocarbaminats in den Extrakten wird die doppelte Zahl an Säureäquivalenten verbraucht wie bei einer daran anschließenden potentiometrischen Bestimmung des frei gewordenen Zinksalzes an Basenäquivalenten. Das ist zu erwarten, wenn nur Zinkdithiocarbaminat analysiert wird. In der Abb. 1 zeigen wir eine Reihe solcher potentiometrischen Titrationskurven des Zinks in Extrakten von Thiuram-Vulkanisaten, in denen vor Ausführung der Titration mit NaOH das Dithiocarbaminat durch Säure abgebaut worden war (Ordinate: Ausschläge des Potentiometers; Abszisse: NaOH-Zusatz). Es sei aber erwähnt, daß die Zinkbestimmung in Extrakten nicht ausreagierter Vulkanisate leicht zu hohe Werte ergibt, da diese noch Thiuramdisulfid enthalten, das durch NaOH in langsamer Reaktion zerlegt wird und daher den Potentialsprung in Richtung höheren Basenverbrauchs verschiebt.

III. Die Versuchsergebnisse[17])

a) Die Verhältnisse bei der Vulkanisation des Naturkautschuks durch Tetramethyl-, Tetraäthyl- und Tetrapropylthiuramdisulfid

[15]) Hauser, E. A. und J. R. Brown, Ind. Eng. Chem. **31**, 1225ff. (1939) fanden, daß die extrahierten Thiuram-Vulkanisate Schwefel enthalten und bestimmten den Schwefelgehalt in den extrahierten Vulkanisaten in Abhängigkeit von der Vulkanisationszeit.

[16]) Einzelheiten über die erwähnten Methoden zur quantitativen Bestimmung von Dithiocarbaminat und Thiuramdisulfid findet man bei W. Scheele und Chr. Gensch, Kautschuk u. Gummi **6**, 147ff. (1953).

[17]) Eine eingehende Beschreibung und Diskussion der Versuchsergebnisse findet man in den folgenden Originalabhandlungen: W. Scheele, O. Lorenz und W. Dummer, Kautschuk u. Gummi **7**, 273–279 (1954); ebenda **8**, 2–8 und 27–31 (1955).

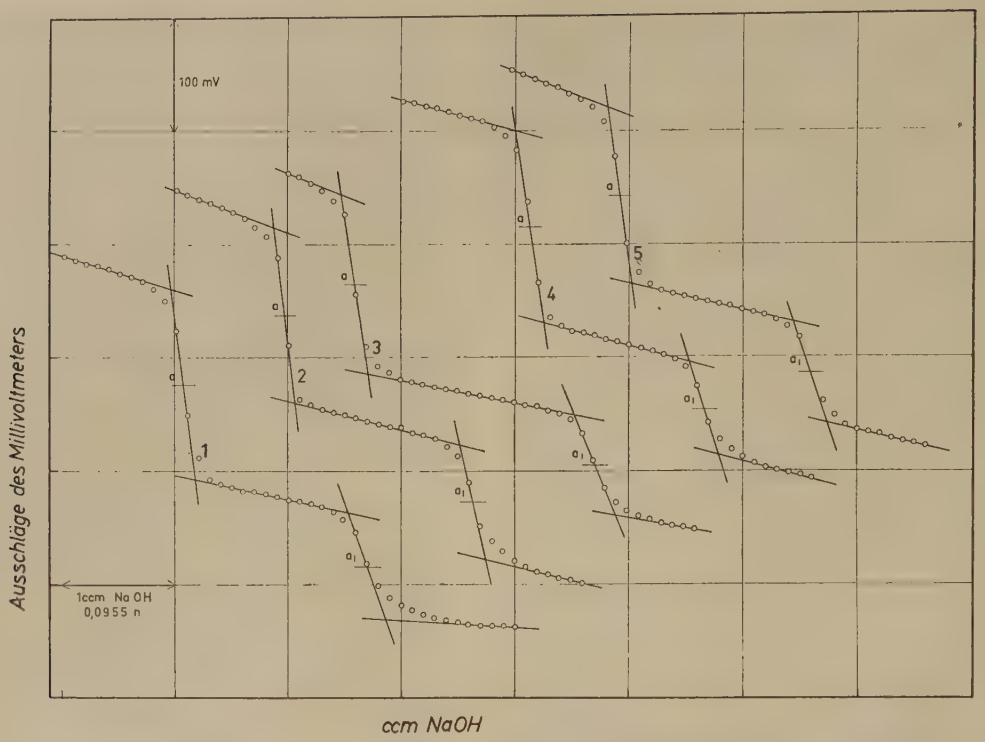


Abb. 1. Elektrometrische Titrationskurven des nach Zerstören des Zinkdithiocarbaminats durch Säure in Freiheit gesetzten Zinks mittels Natronlauge in Vulkanisatextrakten (Glaselektrode).

	konduktometrisch	potentiometrisch
Kurve 1:	40,39 mg	40,11 mg
Kurve 2:	11,91 mg	12,19 mg
Kurve 3:	25,51 mg	25,75 mg
Kurve 4:	37,00 mg	37,42 mg
Kurve 5:	19,86 mg	20,16 mg

Die Abb. 2 zeigt am Beispiel des Tetramethylthiuramdisulfids die Zunahme der Konzentration an Zinkdithiocarbaminat mit der Vulkanisationszeit bei verschiedenen Temperaturen. Man sieht, daß die Ausbeute an Dithiocarbaminat in Bereichen noch relativ kleiner Reaktionszeiten rasch ansteigt, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur ist, daß die Kurven aber nach Erreichen eines Umsatzes von etwa 60 Mol-% des vor-

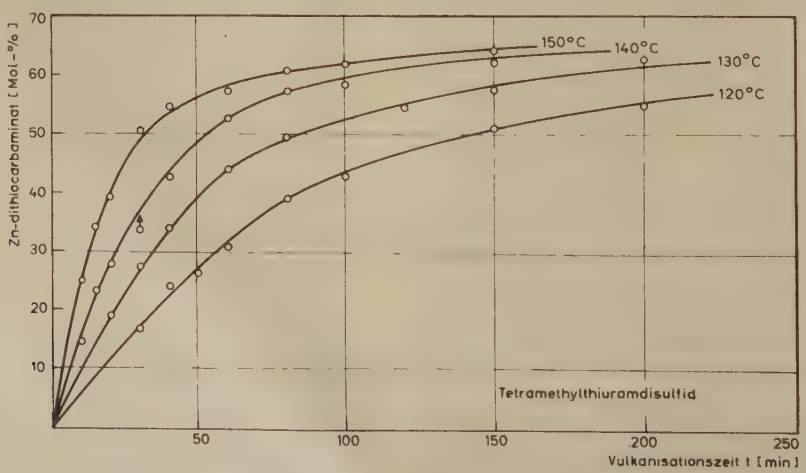


Abb. 2. Zunahme der Konzentration des Zinkdithiocarbaminates mit der Vulkanisationszeit am Beispiel des Tetramethylthiuramdisulfids

gelegten Thiuramdisulfids deutlich zu erkennen geben, daß sie alsbald einem Grenzwert zustreben, der – wie bei Ansehen der Umsatzkurve für 150° C besonders deutlich wird – ohne Frage beträchtlich unter 100 Mol-%

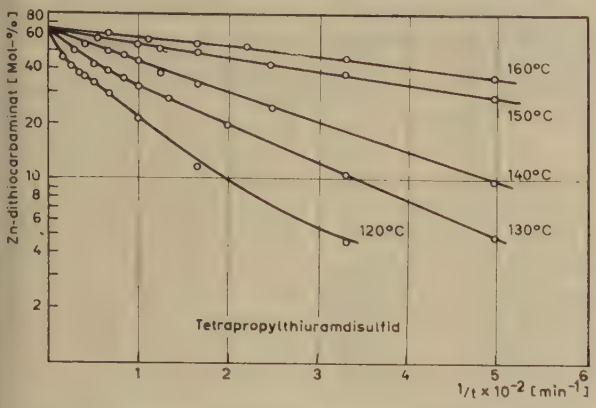


Abb. 3. Demonstration des Grenzwertes der Dithiocarbaminatbildung am Beispiel der Vulkanisation mittels Tetrapropylthiuramdisulfid

liegen wird. Entsprechende Verhältnisse wurden auch bei der Untersuchung der Vulkanisation des Kautschuks durch Tetraäthyl- und Tetrapropylthiuramdisulfid gefunden.

Der Grenzwert, dem die Analysen der Abb. 2 endlich zustreben, kann ermittelt werden, wenn man eine Auftragung des log der Versuchsergebnisse über der reziproken Vulkanisationszeit wählt, wie es in Abb. 3 am Beispiel der Reaktion des Tetrapropylthiuramdisulfids geschehen ist. Es unterliegt keinem Zweifel, daß alle Kurven einen gemeinsamen Grenzwert erreichen. Er beträgt 66 Mol-% Zn-Dithiocarbaminat (bezogen auf das vorgelegte Thiuramdisulfid). Eine entsprechende Untersuchung der Umsatzkurven für Tetramethyl- und Tetraäthylthiuramdisulfid führt zu dem gleichen Ergebnis, so daß man sagen kann, daß sich alle Tetraalkylthiuramdisulfide bei der Vulkanisation des Kautschuks in Gegenwart von ZnO unabhängig von der Vulkanisationstemperatur zu 66 Mol% zu Zinkdithiocarbaminat umsetzen[18]).

Man bemerkt, daß die Ergebnisse unserer Untersuchungen den Hinweis von A. Jarrijon bestätigen, wonach bei der Thiuram-Vulkanisation der prozentuale Umsatz des Thiuramdisulfids zum Dithiocarbaminat praktisch konstant sein soll. Freilich folgert A. Jarrijon aus seinen Versuchen einen $^3/_4$-Umsatz, während wir aus unseren Messungen einen $^2/_3$-Umsatz ableiten müssen. Wegen der umfangreicheren experimentellen Grundlage unserer Untersuchung müssen wir unser Ergebnis für das richtigere halten. Das ändert im übrigen nichts an der Tatsache, daß sowohl A. Jarrijon als auch wir zu dem Ergebnis eines von der Temperatur praktisch unabhängigen, endlichen Umsatzes der Thiuramdisulfide zum Zn-Dithiocarbaminat gelangen, eine doch wohl sehr wesentliche Feststellung.

Im übrigen weisen die Versuchsergebnisse darauf hin, daß man es bei der Thiuram-Vulkanisation offenbar mit einem in sich geschlossenen Reaktionsablauf zu tun hat und insbesondere keine thermische, „vulkanisationsindifferente" Spaltung der Thiuramdisulfide während der Vulkanisation stattfindet.

Wäre das nämlich doch der Fall, dann sollte der Grenzwert der Dithiocarbaminatbildung von der Temperatur abhängig sein, da eine Zersetzung der Thiuramdisulfide mit steigender Temperatur rasch zunehmen sollte. Insbesondere aber wäre dann eine Unabhängigkeit des Grenzwertes von der Art des jeweils verwendeten Thiuramdisulfids nicht zu erwarten; Tetramethylthiuramdisulfid ist unter den untersuchten Thiuramdisulfiden ohne Frage thermisch am instabilsten, indessen zeigt sich selbst bei seiner Reaktion mit Kautschuk der praktisch temperaturunabhängige Grenzwert des Zn-Dithiocarbaminats von 66 Mol-%.

In den ausreagierten Thiuram-Vulkanisaten ist praktisch kein Thiuramdisulfid mehr vorhanden; offenbar reagieren die Disulfide vollständig mit dem Kautschuk. Am Beispiel der Vulkanisation mit Tetraäthylthiuramdisulfid zeigen wir mit Abb. 4 die Abnahme der Konzentration des Disulfids mit der Vulkanisationszeit bei verschiedenen Temperaturen. Mit steigender Temperatur wird der Abfall der Konzentration des Thiuramdisulfids immer steiler, und alle Kurven nähern sich im Bereich großer Reaktionszeiten mehr und mehr der Abszisse, d. h. die Thiuramkonzentration wird endlich Null; und da das Dithiocarbaminat, dessen Bildung offensichtlich die Folge einer Reaktion des Kautschuks mit Thiuramdisulfid ist, einen Grenzwert von 66 Mol% erreicht, haben wir auch keine Gleichgewichtsreaktionen anzunehmen.

Was im Hinblick auf die Abnahme der Konzentration des Tetraäthylthiuramdisulfids mit Temperatur und Vulkanisationszeit

[18]) Erschöpfend extrahierte Thiuram-Vulkanisate enthalten Schwefel in fester Bindung, woraus man folgern kann, daß ein Teil des Thiuramdisulfids in den Polyisoprenkettenmolekülen fest gebunden bleibt. Eingehende quantitative Untersuchungen hierüber wurden bislang von uns noch nicht durchgeführt (vgl. auch Fußn. 15).

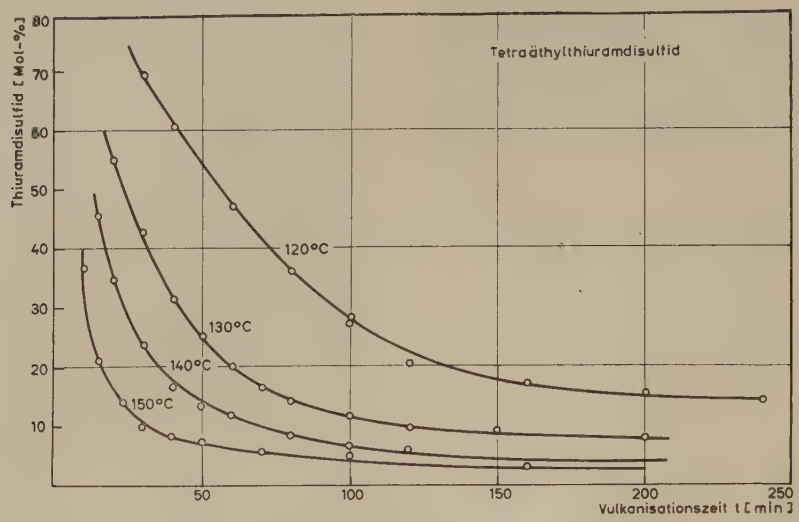


Abb. 4. Abnahme der Konzentration des Tetraäthylthiuramdisulfids mit der Vulkanisationszeit

gesagt wurde, gilt auch für die anderen beiden Thiuramdisulfide. Der Kurvenhabitus ist der gleiche, wenn auch in quantitativer Hinsicht Unterschiede zu verzeichnen sind, die die Geschwindigkeit der Thiuramabnahme betreffen.

Nimmt man einmal an, die Thiuramdisulfide greifen in Form ihrer Radikale = N(—C S)—S* in die Reaktion ein, wobei sie entweder mit den Doppelbindungen der Allyleinheiten oder mit den ihnen benachbarten Methylengruppen reagieren können, und unterstellt man, daß der Zerfall der Thiuramdisulfide in Radikale der die Geschwindigkeit bestimmende Vorgang ist, dann sollte die Abnahme der Thiuramkonzentration eine Reaktion 1. Ordnung und gleichzeitig unimolekular sein. Ist das jedoch nicht der Fall, ist nämlich der Zerfall in Radikale der schneller verlaufende Prozeß, d. h. die Reaktion der Radikale mit den Makromolekülen langsamer als dieser, dann wird eine bimolekulare Reaktion die Folge sein. Da aber die Konzentration der Thiuramdisulfide im Kautschuk ganz außerordentlich viel kleiner ist (durchweg 0,1 Millimol pro Gramm Kautschuk) als die der Allylsysteme, wird die Thiuramabnahme dennoch einem Umsatz 1. Ordnung folgen. Aber ihr wird dann kein unimolekularer Umsatz zugrunde liegen, vielmehr wäre sie dann eine pseudounimolekulare Reaktion. Das aber wäre sie selbst dann noch, wenn man von einer Reaktion der Thiuramdisulfide über ihre Radikale absieht und einen unmittelbaren Umsatz zwischen ihren ganzen Molekeln und den Makromolekülen ins Auge faßt; die an und für sich bi-

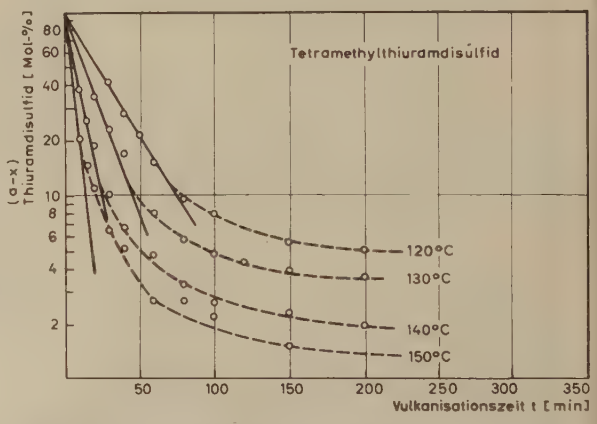


Abb. 5. Die Abnahme der Konzentration des Tetramethylthiuramdisulfids bei der Vulkanisation in der Auftragung nach einem Umsatz 1. Ordnung

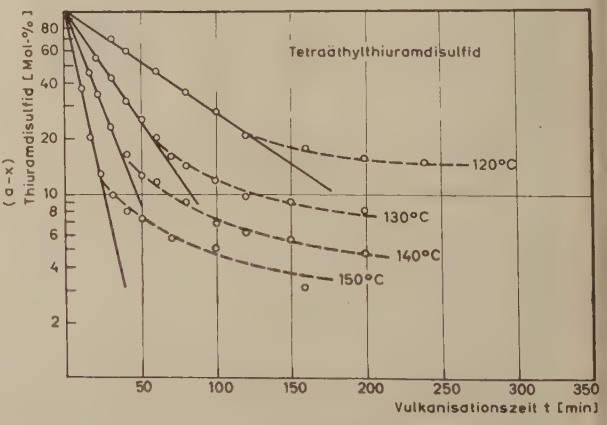


Abb. 6. Die Abnahme der Konzentration des Tetraäthylthiuramdisulfids bei der Vulkanisation in der Auftragung nach einem Umsatz 1. Ordnung

molekulare Umsetzung müßte sich dann wegen der völlig inkommensurablen Konzentrationen der Reaktionspartner wiederum als pseudounimolekular, nämlich als von 1. Ordnung herausstellen.

Tatsächlich zeigen nun die Abb. 5, 6 und 7, daß die Abnahme der Konzentration der untersuchten Thiuramdisulfide bei allen Tem-

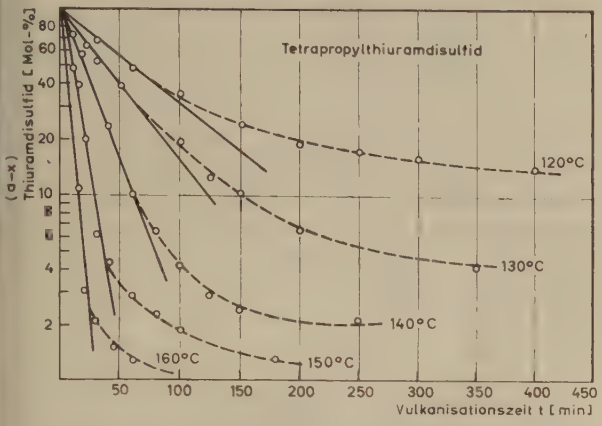


Abb. 7. Die Abnahme der Konzentration des Tetrapropylthiuramdisulfids bei der Vulkanisation in der Auftragung nach einem Umsatz 1. Ordnung

peraturen jedenfalls bis zu einem weit über 50% hinaus betragenden Umsatz als Reaktionen 1. Ordnung beschrieben werden können, was eine Bestätigung der eben angestellten Überlegungen bedeutet. Die Abbildungen zeigen aber auch, daß in Bereichen nur noch geringer Konzentrationen an Thiuramdisulfid (also vorzüglich in Gebieten vergleichsweise großer Vulkanisationszeiten) Abweichungen vom linearen Verlauf in Richtung einer Reaktion nach höherer Ordnung auftreten. Diese Anomalien sind aber u. E. darauf zurückzuführen, daß die Diffusion einen Einfluß auf die in hochkonsistentem Medium sich abspielende Reaktion nimmt. In Bereichen hoher Temperaturen ist die Reaktion viel schneller als die Diffusion mit ihrer nicht unbeträchtlich kleineren Aktivierungsenergie; daher kann sie nicht „nachkommen". Das sollte bei tieferen Temperaturen anders sein, da die Geschwindigkeit der Thiuramabnahme mit fallender Temperatur rascher abnimmt als die der Diffusion.

Tatsächlich zeigt nun die Abb. 8, daß schon bei 87° C die Abnahme der Thiuramkonzentration über den gesamten Bereich der beobachteten Reaktionszeiten und bis zu Gehalten der Vulkanisate an Thiuramdisulfid von nur wenigen Prozent von der 1. Ordnung ist; und das scheint uns zu beweisen, daß die soeben gegebene Deutung der in Bereichen höherer Temperaturen beobachteten Abweichungen der Änderung der Thiuramkonzentration von einem Umsatz 1. Ordnung tatsächlich durch Einfluß der Diffusion auf den Reaktionsablauf hervorgerufen werden.

Die in Abb. 8 eingetragene Gerade II zeigt nun, daß auch die Bildung des Zinkdithio-

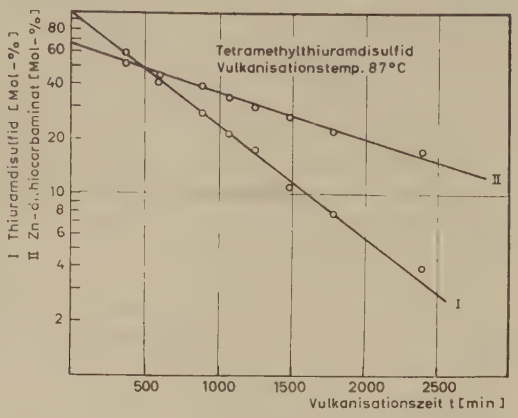


Abb. 8. Abnahme der Konzentration des Tetramethylthiuramdisulfids sowie Zn-Dithiocarbaminatbildung bei der Vulkanisation bei 87° C in der Auftragung nach einer Reaktion 1. Ordnung (Zn-Dithiocarbaminat: 66,6 — x)

carbaminates durch den Ansatz für eine Reaktion 1. Ordnung beschrieben werden kann; und man sieht, daß sie von beiden erörterten Vorgängen der langsamer verlaufende ist. Daher sieht es aber so aus, als ob das Thiuramdisulfid sich vergleichsweise schnell mit den Makromolekülen unter Bildung einer „Zwischenverbindung" umsetzt, aus der nun in einer Folgereaktion Dithiocarbaminsäure in Freiheit gesetzt wird, die von Zinkoxyd als Zinksalz gebunden wird. Die Erklärung dieses Befundes ist schwierig, da die Geschwindigkeitskonstanten beider Reaktionen (s. später) nicht sehr unterschiedlich sind, so daß die Konzentration der „Zwischenverbindung" mit der Zeit durch ein Maximum gehen sollte. Tatsächlich erhält man nun Kurven mit einem Maximum, wenn man jeweils die Differenz aus verbrauchtem Thiuramdisulfid und gebildetem Zinkdithiocarbaminat (beide in Mol-% vorgelegten Thiuramdisulfids) über der Vulkanisationszeit aufträgt, was hier nicht besonders demonstriert sei. Die Höhe und Breite der Maxima sowie ihre Lage über der Zeitachse ist von der Temperatur abhängig. Freilich wird nun bei solch berechneter Aufzeichnung der angenommenen „Zwischenverbindung" unterstellt, daß sich alles Thiuramdisulfid nur

mit dem Kautschuk umsetzt. Obwohl das auch wahrscheinlich ist, darf aber nicht vergessen werden, daß es nicht bewiesen ist. Immerhin ist die Bildung des Zinkdithiocarbaminats als Reaktion 1. Ordnung im Hinblick auf das eben Gesagte u. E. so ohne weiteres nicht zu erklären.

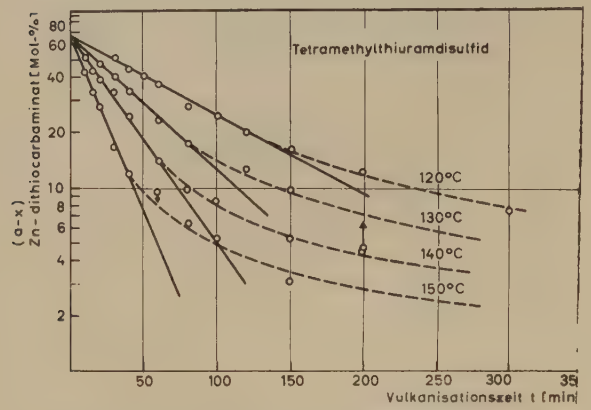


Abb. 9. Die Bildung des Zinkdimethyldithiocarbaminates bei der Vulkanisation in der Auftragung nach einem Umsatz 1. Ordnung

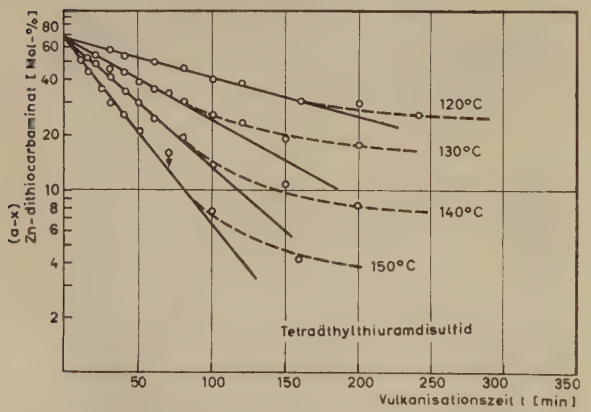


Abb. 10. Die Bildung des Zinkdiäthyldithiocarbaminates bei der Vulkanisation in der Auftragung nach einem Umsatz 1. Ordnung

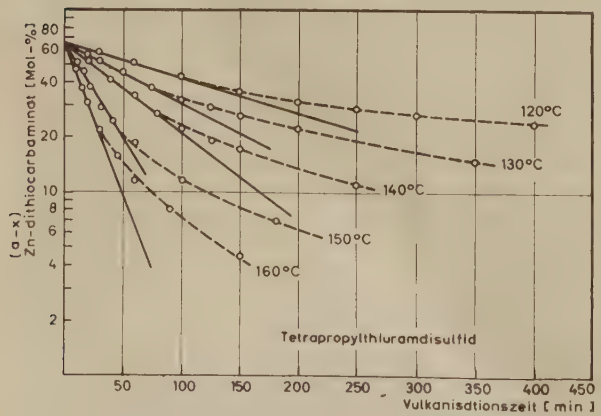


Abb. 11. Die Bildung des Zinkdipropyldithiocarbaminates bei der Vulkanisation in der Auftragung nach einem Umsatz 1. Ordnung

Die Abb. 9, 10 und 11 zeigen nun, daß im Bereich höherer Temperaturen auch bei der Bildung des Zinkdithiocarbaminates Abweichungen vom Verlauf nach 1. Ordnung im Bereich nur noch kleiner Umsätze auftreten. Sie sind wiederum eine Folge des Einflusses der Diffusion auf den Reaktionsablauf.

Wir haben nun die Geschwindigkeitskonstanten beider Vorgänge für alle eingestellten Vulkanisationszeiten berechnet. Auf ihre tabellarische Wiedergabe sei aus Gründen der Raumersparnis verzichtet. Viel wichtiger ist nämlich ihre Temperaturabhängigkeit, die mit den Abb. 12 und 13 demonstriert wird. (Abszisse: reziproke absolute Temperatur; Ordinate: log der Geschwindigkeitskonstanten für die Thiuramabnahme, K_{TD}, in Abb. 12 und die Dithiocarbaminatzunahme, K_{DC}, in Abb. 13.)

Man sieht, daß in allen Fällen mit einer in Anbetracht der nicht ganz einfach zu experimentierenden Materie erheblichen Genauigkeit Geraden erhalten werden; und darin erblicken wir eine gute Stütze der Vertrauenswürdigkeit unserer analytischen Untersuchungen der Thiuram-Vulkanisation. Wie schon erwähnt, sind die Geschwindigkeitskonstanten der Thiuramabnahme immer etwas größer als die der korrespondierenden Dithiocarbaminatzunahme. Die drei untersuchten Thiuramdisulfide selber unterscheiden sich im sterischen Faktor; Tetramethylthiuramdisulfid ergibt größere Geschwindigkeitskonstanten als Tetraäthylthiuramdisulfid; und dieses reagiert wiederum schneller als das Tetrapropylthiuramdisulfid. Aber die Geraden beider Abbildungen sind praktisch Parallelen, woraus sich ergibt, daß alle Thiuramdisulfide mit der gleichen Aktivierungsenergie in die Reaktion eingreifen. Die Aktivierungsenergie der Thiuramabnahme, Q_{DT}, wurde zu rund 23 Kcal für alle Thiuramdisulfide, die der Dithiocarbaminatzunahme, Q_{DC}, zu 20,5 Kcal errechnet.

Nun haben wir bei allen Untersuchungen die Konzentration der Thiuramdisulfide im Kautschuk praktisch konstant gehalten – jeweils etwa 0,1 Millimol Disulfid pro Gramm der Mischung –, und das bezieht sich auch auf die Menge des eingesetzten Zinkoxyds, das durchweg im fünffachen Überschuß – bezogen auf Mole vorgelegten Thiuramdisulfids – dem Kautschuk zugesetzt wurde. Daher möge einiges über die bisher in Erfahrung gebrachten Verhältnisse bei Änderung der Thiuramkonzentration und damit auch der

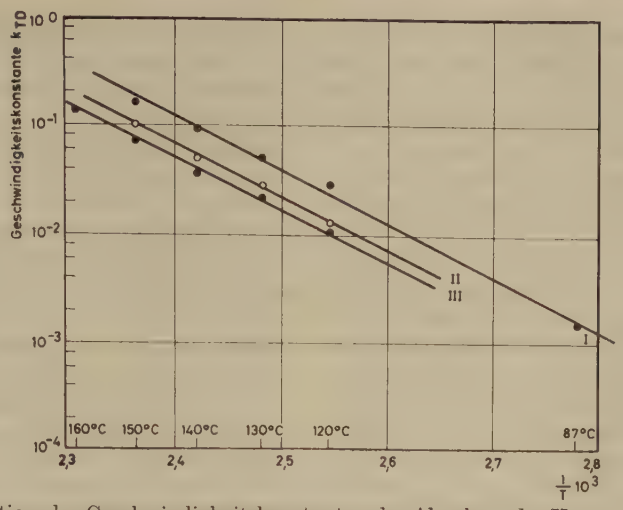


Abb. 12. Temperaturfunktion der Geschwindigkeitskonstanten der Abnahme der Konzentration der untersuchten Tetraalkylthiuramdisulfide bei der Vulkanisation

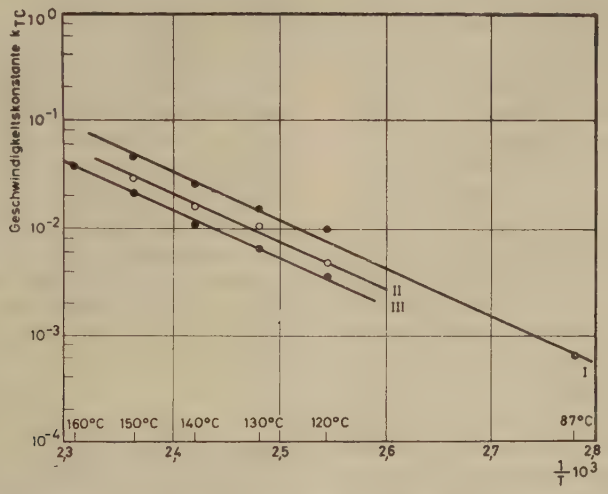


Abb. 13. Temperaturfunktion der Geschwindigkeitskonstanten der Dithiocarbaminatbildung bei der Vulkanisation. – I: Tetramethylthiuramdisulfid; II: Tetraäthylthiuramdisulfid; III: Tetrapropylthiuramdisulfid

zugesetzten Menge an Zinkoxyd gesagt werden, und zwar im Hinblick besonders auf den Grenzwert der Dithiocarbaminatausbeute, der unabhängig von der Temperatur bei allen Thiuramdisulfiden 66 Mol% betrug. Es muß nun hervorgehoben werden, daß sich dieser temperaturunabhängige und für alle Thiuramdisulfide gleiche Grenzwert noch nicht ändert, wenn man bei entsprechender Erhöhung der Zinkoxydzusätze das Vier- bis Fünffache an Thiuramdisulfid vorlegt und man statt des jeweils fünffachen auch den zehnfachen Überschuß an Zinkoxyd einsetzt (alles bezogen auf die Gesamtmischung). Man kann daher auch wohl sagen, daß der Grenzwert der Dithiocarbaminatausbeute in relativ weitem Bereich der Konzentration an Thiuramdisulfid sowie des eingesetzten Zinkoxyds der gleiche bleibt, nämlich immer 66 Mol-% der jeweils vorgelegten Menge an Thiuramdisulfid. Ob unter extremen Versuchsbedingungen Abweichungen von diesem Ergebnis auftreten, darüber sind Untersuchungen im Gange.

Den bisherigen Ausführungen zufolge muß man wohl annehmen, daß die Thiuram-Vulkanisation keine Vernetzung der Polyisoprenkettenmoleküle über Schwefelbrücken hervorruft. Die hohe Ausbeute an Zinkdithiocarbaminat, insbesondere aber ihr praktisch temperaturunabhängiger Grenzwert, sowie die Tatsache, daß nun die extrahierten und ausreagierten Vulkanisate Schwefel in fester Bindung enthalten, der möglicherweise von im Kautschuk fest gebundenen Thiuramradikalen herrührt, scheinen uns eher da-

für zu sprechen, daß eine Vernetzung über C—C-Bindungen stattfindet und daß die Thiuramdisulfide über ihre Radikale mit Kautschuk reagieren und Verhältnisse schaffen, die u. U. Parallelen mit Erscheinungen aufweisen, wie sie bei Polymerisationen, die durch Radikale induziert wurden, beobachtet werden.

Da Thiurammonosulfide keine Vulkanisationsmittel sind, in Gegenwart von Schwefel aber als Beschleuniger der Vulkanisation wirken, liegt es nun nahe anzunehmen, daß der durch Thiurammonosulfid beschleunigten Vulkanisation des Kautschuks eine Vulkanisation durch Thiuramdisulfid zugrunde liegt. Dafür spricht einerseits die Tatsache, daß aus Thiurammonosulfiden und Schwefel bei mäßiger Temperatur Thiuramdisulfide gebildet werden und andererseits bei der Vulkanisation des Kautschuks mittels Thiuramdisulfiden – wie unsere bisherigen Untersuchungen zeigen – offensichtlich kein Monosulfid gebildet wird. Wir untersuchten daher auch die Vulkanisation des Naturkautschuks durch Thiurammonosulfid und Schwefel.

b) *Die Vulkanisation des Naturkautschuks durch Tetramethylthiurammonosulfid und Schwefel*[19])

Nachdem sich gezeigt hatte, daß die Thiuramdisulfide sich mit Kautschuk stets in gleicher Weise umsetzen, beschränkten wir uns bei der Untersuchung der Vulkanisation mittels Thiurammonosulfid und Schwefel darauf, die Verhältnisse am Beispiel des Tetramethylthiurammonosulfids zu untersuchen und setzten dabei stillschweigend voraus, daß die vorgefundenen Verhältnisse bei der Reaktion anderer Monosulfide mit Kautschuk die gleichen sein würden; und das darf man wohl den mitgeteilten Ergebnissen im Abschnitt III a zufolge auch annehmen.

Es sei nun hervorgehoben, daß wir die Vulkanisation des Kautschuks zunächst mit Mischungen von Thiurammonosulfid und Schwefel ausführten, die je 1 Mol des Tetramethylthiurammonosulfids immer 1 Grammatom Schwefel enthielten; das Gemisch beider hatte also eine Zusammensetzung, so daß sich gerade Thiuramdisulfid bilden konnte.

Ohne auf Einzelheiten einzugehen, möge erwähnt werden, daß qualitative Beobachtungen an den Essigester-Extrakten der Vulkanisate dafür sprachen, daß Thiurammonosulfid mit der Vulkanisationszeit nach und nach verschwindet und in den völlig ausreagierten Vulkanisaten nicht mehr nachzuweisen ist. Die einfachste Erklärung hierfür ist die Annahme der Bildung von Thiuramdisulfid, das aber in keinem Stadium der Vulkanisation von uns nachgewiesen werden konnte. Daraus wiederum folgerten wir, daß es rasch vom Kautschuk verbraucht wird.

An und für sich sollte man daher die zeitliche Änderung der Konzentration des Thiurammonosulfids sowie die Zunahme des Dithiocarbaminats mit der Vulkanisationszeit untersuchen. Wir beschränkten uns indessen zuerst auf die analytische Untersuchung der Änderung der Dithiocarbaminatkonzentration während der Vulkanisation; und es wird sich zeigen, daß die Ergebnisse, die dabei erhalten wurden, schon das Wesentliche dieser Vulkanisationsreaktion erkennen lassen.

Weil die Darstellung der Vulkanisate in praktisch der gleichen Weise, wie in Abschnitt II beschrieben, vorgenommen und die Extraktion wiederum mit Essigester bei Raumtemperatur und im Dunkeln ausgeführt wurde, endlich bezüglich der konduktometrischen Titration des jeweils in den Extrakten vorgefundenen Dithiocarbaminates keine besonderen Vorsichtsmaßnahmen zu treffen waren, weil sich zeigte, daß man die Analyse mit der gleichen Genauigkeit auch bei Anwesenheit von Thiurammonosulfid und Schwefel durchführen kann, mögen gleich die erhaltenen Ergebnisse erörtert werden.

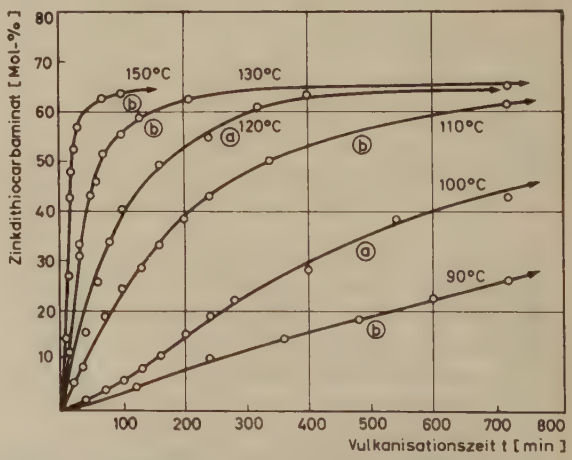


Abb. 14. Zunahme der Konzentration des Zinkmethyldithiocarbaminates mit der Vulkanisationszeit beim Umsatz des Kautschuks mit Tetramethylthiurammonosulfid und Schwefel

Die Abb. 14 zeigt die Abhängigkeit des gebildeten Zinkdithiocarbaminates von der Vulkanisationszeit[20]). Man sieht wiederum,

[19]) Vgl. dazu W. Scheele und G. Bielstein, Kautschuk u. Gummi **8**, 251–257 (1955).

[20]) Die in die Abb. 14 und die folgenden dieses Abschnittes eingetragenen Bezeichnungen „a" bzw. „b" beziehen sich lediglich auf die Ausführung der Vulkani-

daß der Anstieg der Zinkdithiocarbaminatkonzentration in den Vulkanisaten mit der Temperatur immer steiler wird, daß die Kurven aber in Bereichen eines Umsatzes über 60 Mol-% des eingesetzten Thiurammonosul-

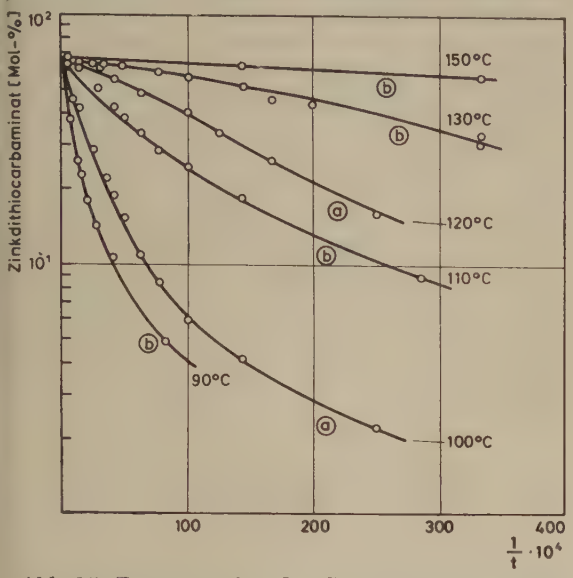


Abb. 15. Demonstration des Grenzwertes der Dithiocarbaminatausbeute bei der Vulkanisation mittels Tetramethylthiurammonosulfid und Schwefel (1Grammatom S pro Mol Monosulfid)

fids alsbald einem Grenzwert zustreben, der sich bei einer Auftragung der Versuchsergebnisse über der reziproken Reaktionszeit wiederum zu 66 Mol-% ergibt. Das zeigt die Abb. 15*). Bereits diese Ergebnisse lassen schließen, daß man die gleichen Verhältnisse wie bei einer Vulkanisation durch Thiuramdisulfide vor sich hat.

Indessen zeigen die Umsatzkurven der Abb. 14 bei tieferen Temperaturen nicht ganz den gleichen Habitus wie die der Abb. 2; speziell die Kurve für 100° C ist ein wenig konvex gegen die Abszissenachse gekrümmt, und man gewinnt den Eindruck, als ob die Dithiocarbaminatbildung verzögert ist. Das ist möglicherweise eine Folge der der eigentlichen Vulkanisation vorgelagerten Bildung des Thiuramdisulfids aus Monosulfid und Schwefel, die bei tieferen Temperaturen einen Einfluß auf die Dithiocarbaminatbildung gewinnen mag.

Auch bei der Vulkanisation des Kautschuks durch Tetramethylthiurammonosulfid und Schwefel ist die Bildung des Zinkdithiocarbaminats – jedenfalls solange beide in einem Mengenverhältnis vorliegen, das der Zusammensetzung des Thiuramdisulfids entspricht – im Gebiet des hauptsächlichen Um-

sation in zwei Formen unterschiedlicher Größe. Das macht sich besonders bei den Abb. 16 und 17 bemerkbar. Man sieht, daß bei Versuchen mit der größeren Form „a" in Abb. 16 eine „Anheizzeit" beobachtet wird, kenntlich daran, daß die Kurven die Ordinate nicht für 66 Mol-% schneiden. Bei Versuchen mit der wesentlich kleineren Form „b" wird keine Anheizzeit mehr beobachtet (Abb. 17).

*) Eine genauere Analyse der Kurven in Abb. 15 läßt erkennen, daß sie nur für Temperaturen oberhalb 120° exakt den Grenzwert von 66% ergeben. Bei Vulkanisationstemperaturen unterhalb 120° C werden etwas höhere Grenzwerte gefunden, was ohne Frage mit dem sich bei tieferen Temperaturen bemerkbar machenden Einfluß der der Vulkanisation vorgelagerten Reaktion des Monosulfids mit Schwefel auch auf die Kinetik zusammenhängt. Es sei nämlich in diesem Zusammenhang auch bemerkt, daß Zinkoxyd und Monosulfid bei Abwesenheit von Schwefel in Gegenwart von Kautschuk in freilich sehr langsamer Reaktion Zinkdithiocarbaminat bilden. – Auf diesen Sachverhalt haben wir in unserer Mitteilung 5 in Kautschuk u. Gummi **8**, 251–257 (1955) nicht besonders hingewiesen.

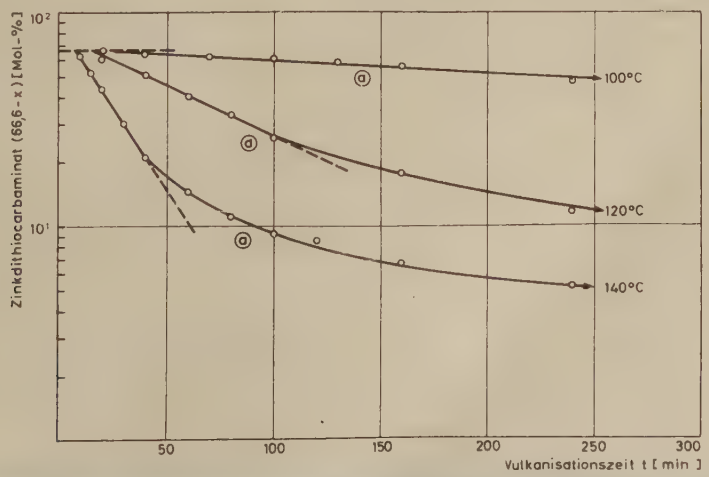


Abb. 16. Die Bildung des Zinkdimethyldithiocarbaminates bei der Vulkanisation mittels Tetramethylthiurammonosulfid und Schwefel in der Auftragung nach einem Umsatz 1. Ordnung

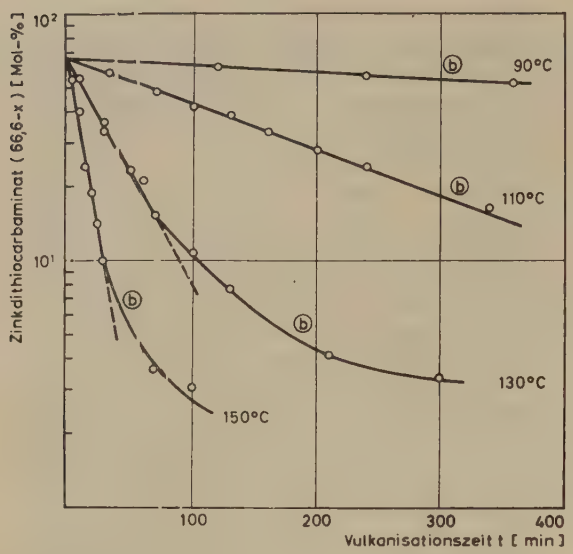


Abb. 17. Die Bildung des Zinkdimethyldithiocarbaminates bei der Vulkanisation mittels Tetramethylthiurammonosulfid und Schwefel in der Auftragung nach einem Umsatz 1. Ordnung

satzes bei allen eingestellten Versuchstemperaturen eine Reaktion 1. Ordnung. Das zeigen die Abb. 16 und 17 [Abszisse: log des Zn-Dithiocarbaminats (66,6—x) in Mol-% vorgelegten Thiurammonosulfids; Ordinate: Vulkanisationszeit t]. Endlich treten freilich auch hier Abweichungen auf, vorzüglich bei höheren Temperaturen. Sie sind wiederum durch Diffusionseinflüsse erklärbar.

Berechnet man nun die Geschwindigkeitskonstanten und trägt deren log über der reziproken absoluten Temperatur auf, dann erhält man die Kurve I der Abb. 18, in die zum Vergleich die Temperaturfunktionen der Geschwindigkeitskonstanten der Dithiocarbaminatbildung bei der Vulkanisation mittels Tetramethyl-, Tetraäthyl- und Tetrapropylthiuramdisulfid auch eingetragen wurden (Kurven II, III und IV). Es ergibt sich nun, daß die Geschwindigkeitskonstanten für die Dithiocarbaminatbildung bei der Vulkanisation mittels Monosulfid und Schwefel im Bereich hoher Temperaturen etwas größer sind als die der Disulfid-Vulkanisation, daß aber die Aktivierungsenergie die gleiche ist; denn es besteht kein Zweifel, daß die Geraden I bis IV bei höheren Temperaturen parallel verlaufen. Aber unterhalb von etwa 120° C verläuft die Kurve I deutlich steiler. Daraus schlossen wir, daß im Bereich tieferer Temperaturen die Reaktion zwischen Thiurammonosulfid und Schwefel von Einfluß auf die Dithiocarbaminatbildung ist, d. h. wir messen in diesem Temperaturgebiet an Hand

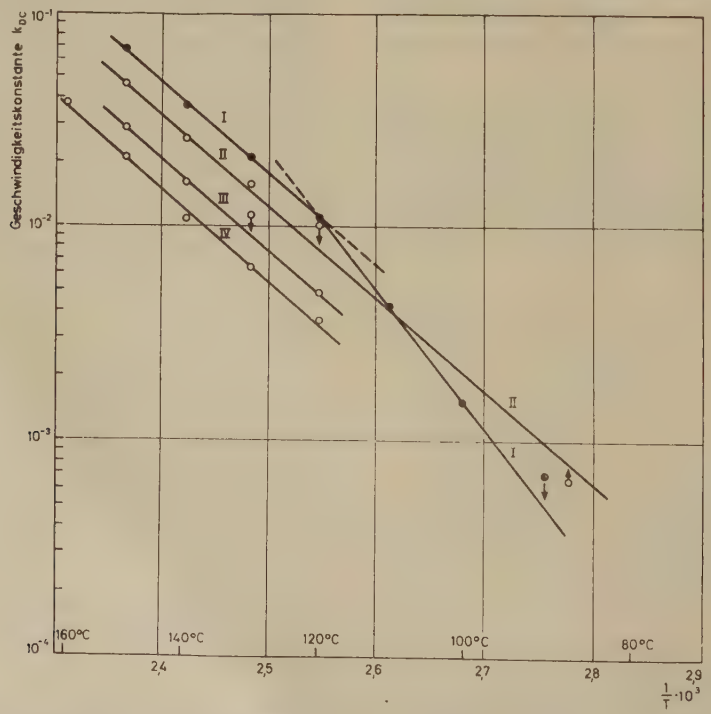


Abb. 18. Die Temperaturfunktion der Geschwindigkeitskonstanten der Bildung von Zinkdithiocarbaminat bei der Vulkanisation mittels Tetramethylthiurammonosulfid und Schwefel (I), Tetramethylthiuramdisulfid (II), Tetraäthylthiuramdisulfid (III) und Tetrapropylthiuramdisulfid (IV)

der Dithiocarbaminatbildung den Verlauf einer anderen Reaktion und finden dementsprechend auch eine andere und zwar höhere Aktivierungsenergie. Wir sehen in diesem Ergebnis die saubere physikalisch-chemische Demonstration eines nicht prävulkanisierenden Systems.

Zusammenfassend kann man also sagen, daß eine Vulkanisation des Kautschuks durch Thiurammonosulfid und Schwefel praktisch die gleichen Verhältnisse liefert wie eine Vulkanisation durch Thiuramdisulfid. Man erkennt das daran, daß das gebildete Dithiocarbaminat wiederum unabhängig von der Temperatur den Grenzwert von 66 Mol% des vorgelegten Monosulfids annimmt und die Dithiocarbaminatbildung, die wiederum eine Reaktion 1. Ordnung ist, bei höheren Temperaturen die gleiche Aktivierungsenergie liefert, wie sie bei einer Thiuramdisulfid-Vulkanisation beobachtet wurde.

Aber es muß nun darauf aufmerksam gemacht werden, daß diese Verhältnisse nur solange angetroffen werden, als Thiurammonosulfid und Schwefel in einem Mengenverhältnis vorgelegt werden, das der Zusammensetzung des Thiuramdisulfids entspricht (1 Mol Monosulfid pro Grammatom Schwefel). Wenn entweder das Monosulfid oder der Schwefel im Überschuß angewendet werden, ändert sich das Bild grundsätzlich. Die darüber in Gang befindlichen Untersuchungen sind aber noch nicht so weit vorgeschritten, daß Einzelheiten bereits erörtert werden können.

c) *Die Reaktion des Tetraäthylthiuramdisulfids mit Geraniol in Lösung von Xylol*[21])

Die wenn auch nicht völlig geklärten, so doch aber in analytischer Hinsicht ein einheitliches sowie geschlossenes Bild ergebenden und auch reproduzierbaren Untersuchungen über die Thiuram-Vulkanisation lassen vermuten, daß die Thiuramverbindungen in einer eindeutig verlaufenden Reaktion mit den Allyleinheiten der Polyisoprenkettenmoleküle – und wahrscheinlich ausschließlich mit ihnen – reagieren. Um diese unsere Auffassung der Sachlage zu beweisen, untersuchten wir den Umsatz der Thiuramdisulfide mit Geraniol am Beispiel des Tetraäthylthiuramdisulfids. Geraniol, ein im Rosenöl vorkommender Alkohol, enthält neben:

$H_2C{=}C(CH_3){-}CH_2\ \ CH_2{-}CH_2\ \ C(CH_3){=}CH\ \ CH_2OH$

eine Verbindung mit zwei Allylgruppierungen gleicher Konstitution und Verknüpfung untereinander wie die Makromoleküle des Naturkautschuks:

$CH_3{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_2OH.$

Die Reaktion wurde in Lösung von Xylol bei einigen Temperaturen und in Anwesenheit überschüssigen Zinkoxyds untersucht. Die Konzentration des Geraniols war wesentlich größer als die des Thiuramdisulfids. Weitere Einzelheiten über die Durchführung der Versuche muß der Leser aus der diesbezüglichen Originalabhandlung entnehmen.

Es zeigte sich alsbald, daß beträchtliche Mengen an Zinkdithiocarbaminat beim Umsatz von Thiuramdisulfid mit Geraniol gebildet werden. Bei Ausführung der Reaktion unter peinlichem Ausschluß von Luftsauer-

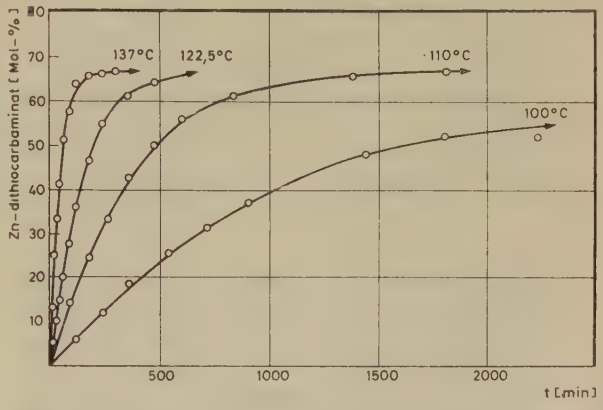


Abb. 19. Die Zunahme der Konzentration des Zinkdiäthyldithiocarbaminates mit der Reaktionszeit beim Umsatz des Tetraäthylthiuramdisulfids mit Geraniol in Lösung von Xylol

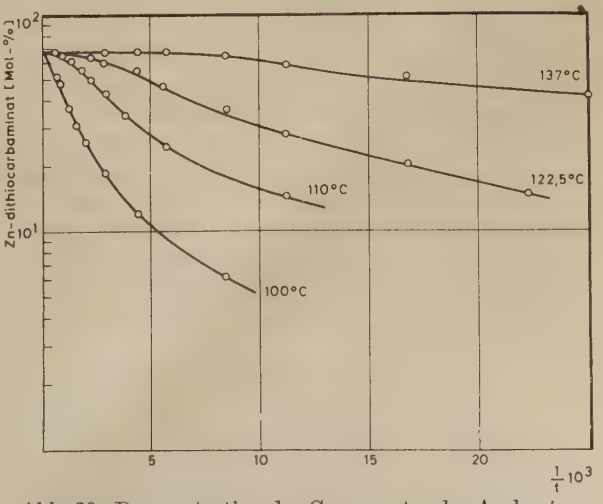


Abb. 20. Demonstration des Grenzwertes der Ausbeute an Zinkdithiocarbaminat beim Umsatz des Tetraäthylthiuramdisulfids mit Geraniol in Lösung von Xylol

[21]) Vgl. dazu W. Scheele und O. Lorenz, Kautschuk u. Gummi **8**, 85–90 (1955).

stoff, nämlich im Stickstoffstrom, ergaben die konduktometrischen Titrationen des gebildeten Dithiocarbaminats die Umsatzkurven der Abb. 19. Bei ihnen sieht man nun sehr schön, daß wiederum oberhalb eines Umsatzes von 60 Mol-% des vorgelegten Thiuramdisulfids ein Grenzwert angestrebt wird; ramabnahme ist also, wie auch die Dithiocarbaminatbildung, bei allen Temperaturen und über alle Reaktionszeiten eine Reaktion 1. Ordnung.

In Abb. 23 ist nun auch der Abfall der Thiuramkonzentration bei einem sich unter dem Einfluß von Luftsauerstoff abspielenden

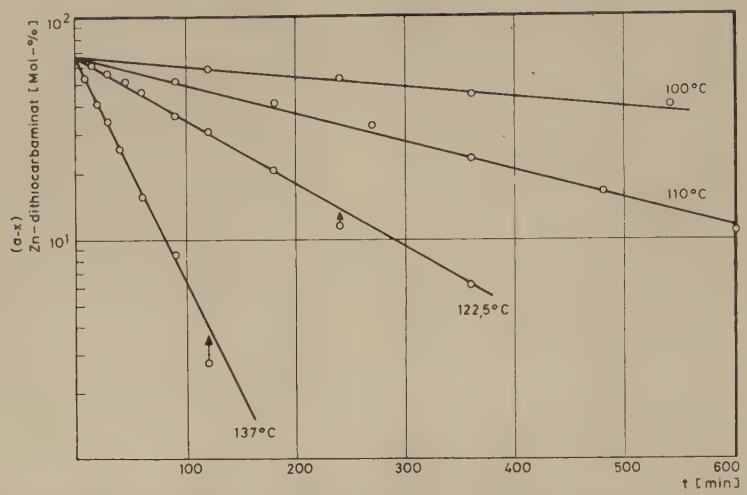


Abb. 21. Die Bildung des Zinkdithiocarbaminats als Reaktion 1. Ordnung beim Umsatz des Tetraäthylthiuramdisulfids mit Geraniol in Xylol

und wenn man eine Auftragung der Ergebnisse über der reziproken Reaktionstemperatur vornimmt, wie es in Abb. 20 geschehen ist, erkennt man deutlich, daß das Thiuramdisulfid auch mit Geraniol nach einem von der Temperatur unabhängigen $^2/_3$-Umsatz zu Zinkdithiocarbaminat reagiert. Dessen Bildung kann, wie Abb. 21 wiedergibt, wiederum durch den Ansatz für einen Verlauf nach 1. Ordnung beschrieben werden, wovon nun – da das Reaktionsgemisch dauernd gerührt wird und dünnflüssig ist – bei keiner Temperatur Abweichungen auftreten, d. h. Diffusionseinflüsse stören die Reaktion nicht.

Um die Bedeutung des konstanten Grenzwertes zu unterstreichen, sei hervorgehoben, daß man keine Geraden erhält, wenn man bei einer Auftragung wie in Abb. 21 den Grenzwert des Dithiocarbaminats kleiner oder größer als 66% wählt. Die Kurven zeigen dann Abweichungen in Richtung höherer oder nullter Ordnung.

Sehr sauber läßt sich in diesem Falle auch die Abnahme der Konzentration des Thiuramdisulfids messen, was Abb. 22 zeigt. Trägt man den log der jeweils noch vorhandenen Menge an Thiuramdisulfid über der Reaktionszeit auf, so erhält man die „ausgezogenen" Geraden der Abb. 23. Die Thiu-

Umsatz dargestellt. Es sind das die „durchbrochenen" Geraden. Man sieht, daß der Umsatz unter diesen Bedingungen beschleunigt ist. Wenn man gleichzeitig die jeweils gebildete Menge an Zinkdithiocarbaminat quantitativ bestimmt und ihren log über der reziproken Reaktionszeit aufträgt, dann ergibt sich – wie hier nicht besonders demonstriert sei –, daß der Grenzwert der Dithiocarbami-

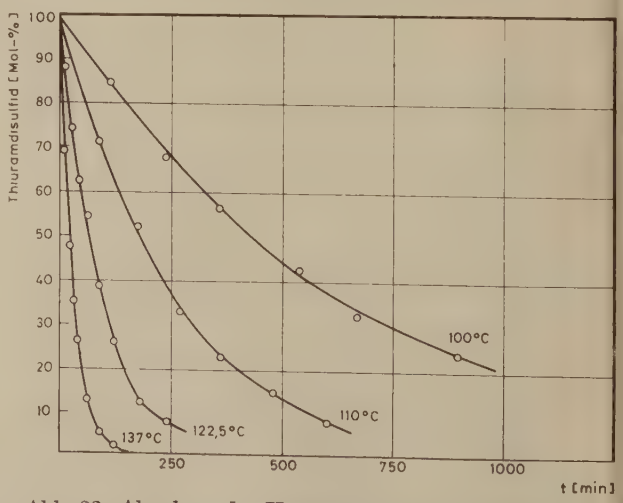


Abb. 22. Abnahme der Konzentration des Tetraäthylthiuramdisulfids mit der Reaktionszeit bei seinem Umsatz mit Geraniol in Xylol

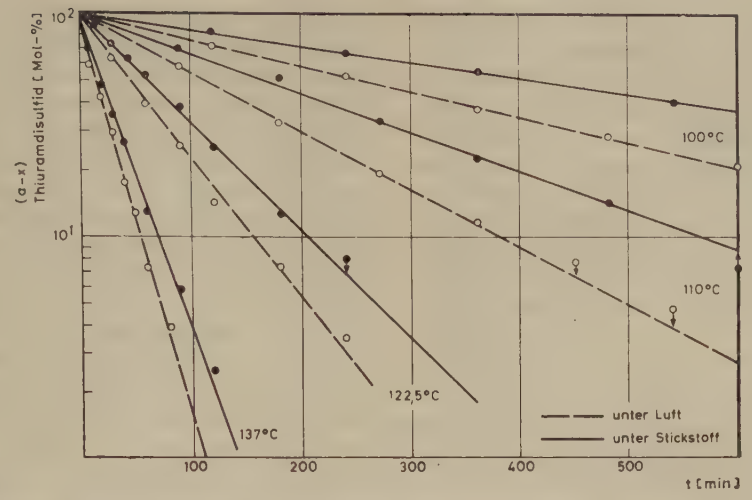


Abb. 23. Die Abnahme der Konzentration des Tetraäthylthiuramdisulfids als Reaktion 1. Ordnung bei seinem Umsatz mit Geraniol in Xylol (ausgezogene Geraden: unter Stickstoff, durchbrochene Geraden: unter Luft)

natausbeute von der Temperatur abhängig ist, und zwar nimmt er mit steigender Temperatur zu, erreicht aber bei der höchsten Temperatur unserer Versuchsreihen, nämlich bei 137° C, noch nicht den unter Stickstoff beobachteten Grenzwert von 66 Mol-% des vorgelegten Thiuramdisulfids. Ob er ihn bei noch weiter erhöhter Temperatur erreicht und ob sich bei noch tieferen Temperaturen als 100° C endlich ein kleinster Grenzwert einstellt, wurde vorerst nicht näher untersucht.

Es ergibt sich also ein deutlicher Einfluß des Sauerstoffs auf die Reaktion; und nur wenn man unter Stickstoff arbeitet, findet man die gleichen Verhältnisse wie bei der Vulkanisation des Kautschuks durch Thiuramdisulfide vor. Daß Anwesenheit von Sauerstoff andere Verhältnisse mit sich bringt, scheint uns darauf hinzudeuten, daß dem Umsatz überhaupt ein Radikalmechanismus zugrunde liegt, über den man aber im einzelnen nur Vermutungen haben kann.

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten zeigt die Abb. 24 (Ordinate: log der Geschwindigkeitskonstanten der Dithiocarbaminatzunahme, k_{DC}, bzw. der Thiuramabnahme, k_{TD}; Abszisse: reziproke absolute Temperatur). Die Geraden 1 und 3 sind die Temperaturfunktionen der Geschwindigkeitskonstanten der Thiuramabnahme unter Stickstoff (Kurve 1) und Luftsauerstoff

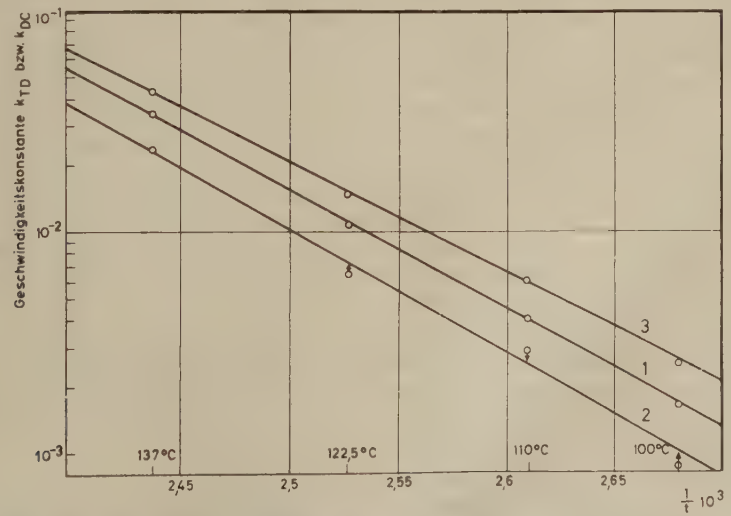


Abb. 24. Temperaturfunktion der Geschwindigkeitskonstanten der Thiuramdisulfidabnahme unter Stickstoff (1) und Luftsauerstoff (3) sowie der Zn-Dithiocarbaminatbildung unter Stickstoff (2) beim Umsatz des Tetraäthylthiuramdisulfids mit Geraniol in Lösung von Xylol

(Kurve 3), Kurve 2 mit den kleinsten Geschwindigkeitskonstanten beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Dithiocarbaminatzunahme. Für die Thiuramabnahme unter Stickstoff wurde eine Aktivierungsenergie $Q_{TD} = 25$ Kcal berechnet gegenüber $Q_{DT} = 23$ Kcal beim Umsatz mit Kautschuk. Die Aktivierungsenergie der Dithiocarbaminatbildung wurde etwas größer als bei der Thiuram-Vulkanisation gefunden, nämlich $Q_{DC} = 26$ Kcal gegenüber $Q_{DC} = 20{,}5$ Kcal bei Kautschuk. Dennoch möchte man schließen, daß der Umsatz des Geraniols mit Thiuramdisulfid für beide Vorgänge praktisch die gleiche Aktivierungsenergie liefert wie bei der Vulkanisation des Naturkautschuks durch Thiuramdisulfide.

Nach diesen Ergebnissen kann wohl nicht daran gezweifelt werden, daß die Thiuram-Vulkanisation auf einer eindeutig verlaufenden Umsetzung der Thiuramdisulfide mit den Allylsystemen der Polyisoprenkettenmoleküle beruht. Unseres Wissens wurde dieser Beweis erstmalig von uns erbracht.

IV. Die Vulkanisation des Naturkautschuks durch Dibenzoylperoxyd[22])

Obwohl nun das über die Reaktion der Thiuramverbindungen mit Kautschuk vorgelegte Versuchsmaterial sehr umfangreich ist und eine Reihe von exakten und wichtigen Ergebnissen erbracht hat, bleibt aber die Aufstellung eines Reaktionsmechanismus u. E. dennoch schwierig. Wenn auch sicher zu sein scheint, daß die Thiuramverbindungen eine Vernetzung der Makromoleküle des Kautschuks über C—C-Bindungen hervorrufen und dabei selber wesentlich in Form ihrer Radikale in die Reaktion eingreifen, so ist doch der von der Temperatur praktisch unabhängige Grenzwert des Dithiocarbaminats nicht so ohne weiteres zu deuten. Klar ist, daß die Bildung einer so großen Menge an Dithiocarbaminsäure eine mittelbare oder unmittelbare Reaktion der Thiuramdisulfide mit den beweglichen Wasserstoffatomen in den α-Methylengruppen der Kettenmoleküle wahrscheinlich macht; klar ist, daß Thiuramradikale im Kautschuk gebunden bleiben, weil die extrahierten Vulkanisate Schwefel enthalten und die Reaktionsprodukte von Thiuramdisulfid mit Allylacetat Schwefel und Stickstoff enthalten; aber damit ist zur Aufstellung eines Reaktionsmechanismus noch nicht alles gewonnen. Wenn der Umsatz der Thiuramdisulfide mit Kautschuk ein stöchiometrischer ist, was nicht unwahrscheinlich ist, wie kommt dann der $^2/_3$-Umsatz zum Dithiocarbaminat zustande? Es konnte nun angenommen werden, daß eine Untersuchung der Umsetzung des Dibenzoylperoxyds mit Kautschuk bei höheren Temperaturen, wobei auch Vulkanisation erfolgt, möglicherweise Licht in die Verhältnisse bringen würde; denn über die Reaktion der Peroxyde mit Doppelbindungen enthaltenden Verbindungen ist mehr Gesichertes bekannt als über entsprechende Reaktionen der Thiuramverbindungen. Es bestand die Hoffnung, daß die im Zuge einer solchen Untersuchung vorgefundenen Verhältnisse u. U. leichter zu deuten sind und die erhaltenen Ergebnisse auf die Thiuram-Vulkanisation übertragen werden können.

Mit der Vulkanisation des Kautschuks durch Dibenzoylperoxyd haben sich A. van Rossem sowie E. H. Farmer und ihre Mitarb. beschäftigt[23]). Es zeigte sich, daß beträchtliche Mengen an Benzoesäure gebildet werden und Dibenzoyloxyradikale im Kautschuk gebunden bleiben. Daher hat E. H. Farmer angenommen, daß Benzoyloxyradikale mit den α-Methylengruppen unter Bildung von Benzoesäure und Polyisoprenkettenradikalen reagieren, die sich nun entweder unter Vernetzung gegenseitig absättigen oder aber mit Benzoyloxyradikalen umgesetzt werden. Beide Reaktionen finden nebeneinander statt. Schließlich wird auch eine Reaktion mit der Doppelbindung erörtert, mit der man auch erklären kann, weshalb Benzoyloxygruppen im Vulkanisat in fester Bindung verbleiben. Sie führt ebenfalls zu Polyisoprenkettenradikalen, die zur Vernetzung Anlaß geben können.

P. D. Bartlett und Mitarb.[24]) untersuchten die Polymerisation des Allylacetats unter dem Einfluß von Dibenzoylperoxyd. Sie meinen, aus ihren Versuchsergebnissen folgern zu sollen, daß Kettenstart sowohl durch Dibenzoyloxy- als auch Phenylradikale statt-

[22]) Eine eingehende Beschreibung und Diskussion unserer Untersuchung über die Vulkanisation durch Dibenzoylperoxyd findet man bei O. Lorenz und W. Scheele, Kautschuk u. Gummi **8**, 273–280 (1955).

[23]) van Rossem, A., P. Dekker und R. S. s. Prawirdipoero, Kautschuk **7**, 302 (1931), sowie Rubber Chem. Technol. **5**, 97 (1932), E. H. Farmer und S. E. Michael, J. Chem. Soc. **143**, 513 (1942), sowie E. H. Farmer und C. G. Moore, J. Chem. Soc. **152**, 142 (1951).

[24]) Bartlett, P. D. und R. Altschul, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 812–816 und 816–822 (1945). – Diese Untersuchungen scheinen uns in diesem Zusammenhang diskussionswürdig, weil wir inzwischen fanden, daß auch Allylacetat mit Thiuramdisulfid zu 66 Mol-% an Zinkdithiocarbaminat reagiert.

findet, daß aber gleichzeitig Dibenzoyloxyradikale mit der α-Methylengruppe unter Bildung von Benzoesäure und resonanzstabilisierten Allylacetatradikalen reagieren, die keine Kettenstarter sind, sich vielmehr gegenseitig absättigen. Zu einem Umsatz mit α-Methylengruppen des Allylacetats sollen nach P. D. Bartlett aber auch die wachsenden Kettenradikale fähig sein, was einen Kettenabbruch, letztlich durch das Monomere, bedeutet.

Eine eingehendere Diskussion der Ansichten von E. H. Farmer sowie P. D. Bartlett haben wir kürzlich gegeben. Wer sich für diese Dinge interessiert, muß die Originalabhandlung einsehen.

Unsere Untersuchung des Umsatzes des Dibenzoylperoxyds mit Kautschuk bei verschiedenen Temperaturen und Vulkanisationszeiten, auf die hier mit allen Einzelheiten nicht eingegangen werden kann, weil das zu weit führen würde, hat die folgenden Ergebnisse erbracht:

1. Bei allen Temperaturen nimmt das Dibenzoylperoxyd nach einer Reaktion 1. Ordnung ab. Störungen des Reaktionsverlaufes durch Diffusion werden nicht beobachtet.
2. Bei der Vulkanisation bildet sich eine beträchtliche Menge an Benzoesäure. Auch ihre Bildung verläuft nach einem Umsatz 1. Ordnung.
3. Der Grenzwert der Benzoesäurebildung ist von der Vulkanisationstemperatur abhängig und um so größer, je niedriger sie ist. Daraus könnte man folgern, daß ein Teil der Dibenzoyloxyradikale zu Phenylradikalen und Kohlendioxyd abgebaut wird, so das Absinken des Grenzwertes der Benzoesäurebildung mit steigender Vulkanisationstemperatur verursachend. Aber es konnte, in Übereinstimmung mit A. van Rossem, ein Entstehen von Kohlendioxyd nicht nachgewiesen werden.
4. Für eine Vulkanisationstemperatur von 75° C konnte nachgewiesen werden, daß der Umsatz der gleiche bleibt, wenn man die Konzentration des Peroxyds in den Grenzen von 2,0 g Peroxyd: 100 g Kautschuk und 16 g Peroxyd: 86 g Kautschuk ändert. Auch bleibt der Grenzwert der Benzoesäurebildung unter diesen Umständen der gleiche.
5. Bei hohen Zusätzen an Peroxyd gehen die Reaktionen von der 1. Ordnung in die nullte Ordnung über, ein Zeichen dafür, daß endlich die Löslichkeitsgrenze des Peroxyds im Kautschuk erreicht und überschritten wird.
6. Die Peroxydabnahme ist eine bei höheren Temperaturen schneller als die Bildung der Benzoesäure verlaufende Reaktion. Bei tieferen Temperaturen, etwa unterhalb von 60° C, werden beide Reaktionen geschwindigkeitsgleich. So hat denn die Reaktion des Peroxyds mit Kautschuk eine größere Aktivierungsenergie als die Benzoesäurebildung. Doch ist der Unterschied gering.

Es leuchtet ein, daß – wenn man einmal von dem mit der Temperatur veränderlichen Grenzwert der Benzoesäurebildung absieht – die Peroxydvulkanisation in kinetischer Hinsicht der Thiuram-Vulkanisation analog ist: Sowohl Thiuramdisulfid als auch Dibenzoylperoxyd verschwinden während der Vulkanisation nach einem Umsatz 1. Ordnung, und während sich dieses ereignet, bilden sich ebenfalls nach 1. Ordnung, indessen langsamer, Benzoesäure bzw. Dithiocarbaminsäure, von denen man nun u. a. annehmen könnte, daß sie das Ergebnis einer Umsetzung von Peroxyd bzw. Thiuramdisulfid mit α-Methylengruppen des Polyisoprens sind. Aber so plausibel diese Erklärung auch ist, man vermag dann nicht einzusehen, weshalb Peroxyd und Thiuramdisulfid während der Vulkanisation schneller verschwinden, als Benzoesäure und Dithiocarbaminsäure gebildet werden. Wenn nämlich eine unmittelbare Reaktion zwischen Benzoyloxyradikalen bzw. Thiuramradikalen und α-Methylengruppen stattfindet, dann sollten Peroxydabnahme und Benzoesäurezunahme bzw. Thiuramabnahme und Dithiocarbaminsäurebildung geschwindigkeitsgleich sein. Das ist aber jedenfalls nach unseren Untersuchungen bei der Peroxyd-Vulkanisation nur bei tieferen Temperaturen der Fall. Daher zögert man aber auch, den Versuch zu machen, die Ergebnisse mit den von E. H. Farmer für den Umsatz des Kautschuks und den von P. D. Bartlett für die Reaktion des Allylacetats mit Dibenzoylperoxyd vorgeschlagenen Mechanismen in Einklang zu bringen; denn nach allem, was wir bislang über die in dieser Abhandlung behandelten Vulkanisationsreaktionen in Erfahrung bringen konnten, sollten wir die Bildung einer „Zwischenverbindung" annehmen, von der wir uns aber nur vorstellen können, daß sie das Ergebnis einer Addition der Vulkanisationsmittel an die Doppelbindungen ist; und es sollten dann Benzoesäure bzw. Dithiocarbaminsäure erst im Zuge weiterer Umsetzung des Adduktes

mit α-Methylengruppen entstehen, womit man sich nun der von A. Jarrijon gegebenen Deutung nähert. Aber es bereitet Schwierigkeiten, den von der Temperatur praktisch unabhängigen Grenzwert der Ausbeute an Dithiocarbaminat bei der Thiuram-Vulkanisation mit dem von A. Jarrijon vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus zu erklären; und unseren Untersuchungen zufolge besteht zunächst kein Anlaß anzunehmen, daß – wie A. Jarrijon meint – eine Art von „statistischer" Reaktion abläuft.

So muß man denn abwarten, bis sich weitere Erfahrungen ergeben, die die Beantwortung der Frage nach dem zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus erleichtern. Eines aber möchten wir annehmen, nämlich, daß der eingangs genauer beschriebene Reaktionsmechanismus der Thiuram-Vulkanisation, wie er von D. Craig und Mitarb. zu durchdenken aufgegeben worden ist, kaum mit den Ergebnissen vorliegender Untersuchungen in Einklang gebracht werden kann, so einleuchtend er auch sein mag.

Die Untersuchungen wurden mit Unterstützung durch das Kunststoff- und Kautschuk-Zentralforschungslaboratorium der Bayerwerke durchgeführt. Insbesondere danken wir Herrn Dr. Dr. h. c. E. Konrad für die Überlassung von Chemikalien und Lösungsmitteln. Den Continental-Gummiwerken, Hannover, sei für die kostenlose Bereitstellung von pale crepe verbindlichst gedankt.

Für die in der Abhandlung vorgeführten Abbildungen stellte die Redaktion der Zeitschrift „Kautschuk und Gummi" freundlichst die Unterlagen zur Verfügung.

Verfasser möchte seinen Kollegen, H. Braune, R. Suhrmann und F. Patat für zahlreiche Diskussionen und Ratschläge seinen verbindlichsten Dank aussprechen.

V. Zusammenfassung

Die vorliegende Abhandlung, niedergeschrieben in Anlehnung an einen anläßlich der Tagung der Kolloid-Gesellschaft am 21. Oktober 1955 gehaltenen Vortrag, beschäftigt sich mit der Aufklärung der Vulkanisation des Naturkautschuks durch Thiuramdisulfide. Folgende Ergebnisse wurden erhalten und diskutiert:

1. Bei der Vulkanisation des Kautschuks durch Tetraalkylthiuramdisulfide in Gegenwart von Zinkoxyd entsteht eine beträchtliche Menge an Zinkdithiocarbaminat; aber es läßt sich kein Thiurammonosulfid nachweisen. In völlig ausreagierten Vulkanisaten ist kein Thiuramdisulfid mehr vorhanden. Die quantitative Untersuchung der mit Essigester bei Zimmertemperatur und im Dunkeln gewonnenen Extrakte der Vulkanisate ergab:
   a) Die Konzentration aller untersuchten Thiuramdisulfide nimmt mit der Vulkanisationszeit nach einer Reaktion 1. Ordnung ab. Die Analyse der Temperaturfunktion der Geschwindigkeitskonstanten ergibt für die drei untersuchten Thiuramdisulfide gleiche Aktivierungsenergie, indessen unterschiedliche Häufigkeitsfaktoren. Tetramethylthiuramdisulfid reagiert schneller mit Kautschuk als Tetraäthylthiuramdisulfid, und dieses reagiert schneller als das Tetrapropylthiuramdisulfid.
   b) Bei der Vulkanisation des Kautschuks durch Tetraalkylthiuramdisulfide bilden sich, praktisch unabhängig von der Temperatur, 66 Mol-% an Zinkdithiocarbaminat, d. h. man hat es, den bisherigen Erfahrungen zufolge, mit einem Zweidrittelumsatz der Tetraalkylthiuramdisulfide zu Zinkdithiocarbaminat zu tun.
   c) Die Bildung des Dithiocarbaminats verläuft ebenfalls nach einer Reaktion 1. Ordnung. Die Untersuchung der Temperaturfunktion der Geschwindigkeitskonstanten zeigt, daß die Dithiocarbaminatbildung in jedem Falle die langsamer verlaufende Reaktion ist. Für alle drei untersuchten Thiuramdisulfide ergibt sich gleiche Aktivierungsenergie der Dithiocarbaminatbildung.
   d) Die von Dithiocarbaminat und eventuell noch vorhandenem Thiuramdisulfid durch Extraktion befreiten Vulkanisate enthalten Schwefel, ein Zeichen dafür, daß ein Teil des Thiuramdisulfids vom Kautschuk gebunden wird.
2. Die Vulkanisation des Naturkautschuks durch Tetramethylthiurammonosulfid und Schwefel (1 Mol Monosulfid je Grammatom Schwefel) kann als eine Vulkanisation durch Thiuramdisulfid aufgefaßt werden. Es zeigt sich:
   a) Es bildet sich wiederum eine beträchtliche Menge an Zinkdithiocarbaminat, und der Grenzwert der Ausbeute an Dithiocarbaminat beträgt oberhalb 120° C – wie bei der Vulkanisation durch Thiuramdisulfide – 66 Mol-% des vorgelegten Monosulfids, praktisch unabhängig von der Temperatur.
   b) Die Bildung des Dithiocarbaminats läßt sich durch den Ansatz für einen Reaktionsverlauf nach 1. Ordnung beschreiben. Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten entnimmt man, daß sich für die Vulkanisation durch Thiurammonosulfid und Schwefel oberhalb 120° C im Hinblick auf die Bildung des Dithiocarbaminats die gleiche Aktivierungsenergie ergibt wie bei der Vulkanisation durch Thiuramdisulfide, während bei tieferen Temperaturen eine größere Aktivierungsenergie berechnet wird, sicherlich eine Folge des Einflusses der Umsetzung des Monosulfids mit Schwefel auf die Geschwindigkeit der Dithiocarbaminatbildung.
3. Die quantitative Untersuchung des Umsatzes des Tetraäthylthiuramdisulfids mit Geraniol bei Anwesenheit von Zinkoxyd und in Lösung von Xylol unter Stickstoff ergibt in kinetischer Hinsicht die gleichen Verhältnisse wie bei der Vulkanisation des Naturkautschuks durch Tetraalkylthiuramdisulfide. Insbesondere ergibt sich:
   a) Die Konzentration des Thiuramdisulfids fällt nach einer Reaktion 1. Ordnung ab.
   b) Ebenfalls nach einem Umsatz 1. Ordnung bildet sich Zinkdithiocarbaminat.
   c) Der Grenzwert der Dithiocarbaminatbildung beträgt, wiederum praktisch unabhängig von der Temperatur, 66 Mol-% des eingesetzten Thiuramdisulfids.

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten beider Reaktionen wurde diskutiert. Aus allen Ergebnissen wurde gefolgert, daß die Vulkani-

sation des Kautschuks durch Thiuramdisulfide auf einem sauberen Umsatz der Disulfide mit den Allyleinheiten der Kettenmoleküle beruht.

4. Die bei der Vulkanisation von Naturkautschuk mittels Dibenzoylperoxyd erhaltenen Ergebnisse wurden kurz mitgeteilt und darauf hingewiesen, daß bezüglich der kinetischen Verhältnisse eine Analogie zwischen Peroxyd- und Thiuram-Vulkanisation besteht.

Diskussion

H. Miedel (Bad Homburg v. d. H.): Ist der langsame Vorgang der Zinkdithiocarbaminatbildung gegenüber der Thiuramabnahme und sein Stillstand bei ca. 66% der theoretischen Menge etwa dadurch erklärbar, daß festes Zinkoxyd verwendet wird, das nicht diffundieren kann und schwer löslich ist, aus dessen Oberfläche also nur allmählich diffusionsfähige Zinkverbindungen sich ablösen und zu den addierten Dithiocarbaminatgruppen hinwandern müssen? Wenn dies der Fall ist, wäre anzunehmen, daß durch Verwendung einer im System löslichen Zinkverbindung, z. B. Zinkstearat, u. U. auch bei höherer Dosierung, die Abspaltung des Zinkdithiocarbaminats beschleunigt und bis zu einem höheren oder dem theoretischen Betrag geführt werden könnte.

W. Scheele (Hannover): Untersuchungen mit Zinkstearat haben wir nicht gemacht; aber ich glaube nicht, daß die Verhältnisse sich ändern werden, es sei denn, daß Zinkstearat überhaupt nur schwerlich Zinkdithiocarbaminat bildet.

Lohs (Wolfen): Haben Sie bei der Erklärung des Mechanismus die Allylverschiebung (analog Geraniol – Linaolol) berücksichtigt?

W. Scheele (Hannover): Ich glaube nicht, daß diese Dinge hier eine wesentliche Rolle spielen.

Angerer (Hanau): ZnO spielt also die Rolle eines „Wegfängers" der Dithiocarbaminsäure. Wie ändern sich die Verhältnisse, wenn ZnO-Gehalt variiert wird, bzw. wenn man ZnO nicht zusetzt? Das heißt verändern sich die Geschwindigkeitskonstanten?

W. Scheele (Hannover): Mit der Untersuchung sowohl des Einflusses der Zinkoxyd-Zusätze als auch der Änderung der Konzentration des Thiuramdisulfids im Kautschuk sind wir zur Zeit beschäftigt. Einzelheiten kann man darüber jetzt noch nicht sagen. Aber es sieht so aus, als ob der Grenzwert der Dithiocarbaminatbildung nicht nur temperaturunabhängig, sondern auch konzentrationsunabhängig ist. Es muß abgewartet werden, welcher Art die Änderung der Kinetik unter diesen Umständen ist.

Bei Abwesenheit von Zinkoxyd werden die Verhältnisse unübersichtlicher und es finden Nebenreaktionen statt. Nur wenn man sehr große Zusätze an Thiuramdisulfid im Kautschuk vorlegt, können unter diesen Umständen noch einigermaßen brauchbare Vulkanisate erhalten werden.

Angerer (Hanau): Wurde beim Modellversuch mit Geraniol ebenfalls ZnO zugesetzt?

W. Scheele (Hannover): Ja.

Aus der Forschungs-Abteilung Viskose der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken A.-G. Oberbruch, Rhld.

Über den wechselnden Gehalt der Natronlaugen an NaOH-Hydraten und die Ausbildung verschiedenartiger Röntgendiagramme von Natronzellulosen

Von Richard Bartunek

Mit 12 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 5. Dez. 1955)

Immer wieder treten in der Viskose-Industrie Erscheinungen auf und ergeben sich Beobachtungen, zu deren Deutung kein Standardwerk, keine Einzelarbeit in der fast unübersehbar angewachsenen Zelluloseliteratur verhelfen kann. Vor einigen Jahren stellten wir eine Liste solcher ungeklärter Zellulose- und Viskoseprobleme auf, darunter folgende Punkte:

1. Warum erfolgt bei nativer Zellulose die Umwandlung in die Natronzellulose, also die sog. Mercerisierung oder Alkalisierung, nicht bei der maximal quellenden NaOH-Konzentration von 8–9%, sondern frühestens bei 12–14% NaOH, einer Konzentration, bei der die Quellung wesentlich niedriger ist?

2. Warum kann man nicht – zu weiterer Verbesserung der Mercerisierung – die Konzentration der Tauchlauge über 20–22% NaOH steigern, ohne die Filtration zu gefährden?

3. Warum liegt das Quellungsmaximum von Zellstoffblättern und das Löseoptimum von Zellulosexanthogenat bei der gleichen NaOH-Konzentration, wobei nicht so sehr der Gehalt der Viskose an freiem NaOH, sondern die Gesamt-NaOH-Konzentration wesentlich ist?

4. Warum wirkt sich der Zusatz ganz geringer Mengen Kaliumhydroxyd zu Tauchlauge so katastrophal aus auf die Filtration der Viskose, daß 1% KOH (im Kriege versehentlich in die Betriebslauge geraten) neben 17% NaOH in der Tauchlauge ein Abstoßen des ganzen Laugensystems notwendig machte?

5. Warum bilden sich fünf oder sechs unterscheidbare NaCell-Röntgendiagramme bei der Reaktion zwischen Zellulose und Natronlauge aus, je nach Konzentration und Temperatur?

Schon damals tauchte der Gedanke auf, daß möglicherweise all diese ungeklärten Erscheinungen auf ein und dieselbe tiefere Ursache zurückgeführt und vielleicht einheitlich erklärt werden könnten, daß irgend ein innerer Zusammenhang zwischen diesen äußerlich so verschieden gewandeten Beobachtungen bestehen müßte, nur fehlte bis dahin jeder Ansatzpunkt.

Ordnungszustand in Alkalihydroxyd-Lösungen und Zellulose- und Viskose-Reaktionen

Im Jahre 1949/50 entdeckten wir nun (1, 2, 3, 4),

– daß die Reaktion zwischen Schwefelkohlenstoff und Natronlaugen steigender Konzentration beim Durchschreiten der Konzentrationsstufe von 23 zu 24% NaOH plötzlich mit ganz anderer Geschwindigkeit verläuft, weitgehend unabhängig von der Reaktionsdauer und -temperatur (Abb. 1),

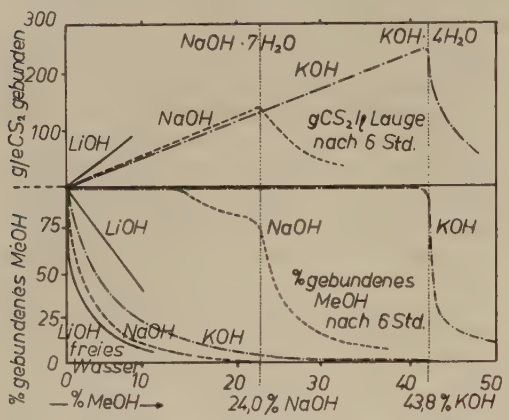


Abb. 1. Reaktionsgeschwindigkeit der Schwefelkohlenstoff-Alkalihydroxyd-Umsetzungen. Zwei Darstellungsweisen:
Oben: Schwefelkohlenstoff-Aufnahme (in g/l) in Lithion-, Natron- und Kalilauge (nach 6stündigem Schütteln mit CS_2-Überschuß) in Abhängigkeit von der Alkalihydroxydkonzentration (in % MeOH)
Unten: Prozentuale Bindung des Alkalihydroxyds (MeOH) durch Schwefelkohlenstoff in Lithion-, Natron- und Kalilauge (nach 6stündigem Schütteln mit CS_2-Überschuß) in Abhängigkeit von der Alkalikonzentration (in % MeOH)
Unten links: Prozentualer Gehalt der MeOH-Lösungen an freiem Wasser

– daß bei dieser Konzentration der Gehalt der Natronlauge an freiem Wasser aufhört, und

– daß in Natronlauge von der Konzentration von 24,1% NaOH Natriumhydroxyd und Wasser gerade genau im Verhältnis des höchsten NaOH-Hydrats NaOH · 7 H_2O stehen.

Als wir dann feststellten (2), daß bei Kaliumhydroxyd-Lösungen und bei der entsprechenden Konzentration

(KOH · 4 H_2O ~ 43,8% KOH)

dieselben Erscheinungen auftreten, waren wir überzeugt, daß nicht in erster Linie die Eigenschaften der Zellulose, sondern bisher noch unbeachtete Ordnungszustände in den Alkalihydroxyd-Lösungen und ganz allgemein in Elektrolytlösungen die gemeinsame Ursache sehr vieler Erscheinungen sein können, die in der Zellulosechemie, darüber hinaus in der allgemeinen Kolloidchemie organischer und anorganischer Stoffe – vielleicht auch im weiten Bereich der Gesamtchemie – noch keine oder noch keine befriedigende Erklärung bekommen haben.

Wir fanden dann (Abb. 2) die Zusammenhänge zwischen dem Kurvenverlauf der Zellulose-Blattquellung und den Chédinschen Häufigkeitskurven der beiden Dipolhydrate

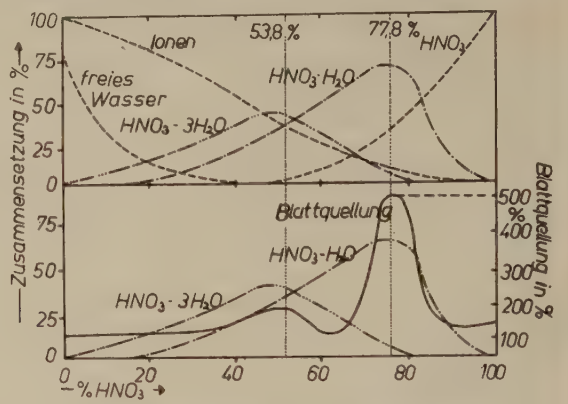


Abb. 2. Ordnungszustand in Salpetersäuren von 0–100% HNO_3 und Zellulose-Blattquellung.
Oben: Prozentualer Gehalt der Salpetersäure an Ionen, Dipolhydrat $HNO_3 \cdot 3\,H_2O$, Dipolhydrat $HNO_3 \cdot H_2O$ und undissoziierten und unhydratisierten HNO_3-Molekülen sowie Gehalt in % an freiem Wasser
Unten: Zellulose-Blattquellung (in % Blattdicken-Zunahme) und Häufigkeitskurven der Dipolhydrate $HNO_3 \cdot 3\,H_2O$ und $HNO_3 \cdot H_2O$

bei Salpetersäure (3). Sie führten uns zu der Auffassung, daß die Quellung der Zellulose irgendwie mit der Auslösung der Kontraktionskräfte in Verbindung stehen könne, welche in Elektrolythydraten wirksam sind (Explosionshypothese). Auch an anderen Säuren und als Säuren wirkenden Salzen (Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Überchlorsäure, Zinkchlorid) ergaben sich ähnliche Parallelitäten zwischen den Häufigkeitsmaxima der verschiedenen Dipolhydrate bei den zugeordneten optimalen Konzentrationen und den Quellungskurven-Maxima (3, 4). Bei den Alkalihydroxydlösungen (Abb. 3) fanden sich neben gut und weniger gut ausgeprägten Quellungsmaxima im Bereich der Dipolhydrate (weniger gut bei NaOH 7/5/4/3,5/3,1 H_2O, gut bei KOH · 4/2H_2O) auch noch Maxima im Bereich der Ionen- oder Ionenpaar-Hydrate, besonders gut ausgeprägt bei Natron-, gut auch bei Lithionlauge, weniger gut bei Kalilauge. Daraus leiteten wir die Hypothese ab, daß in diesen unteren Konzentrationsbereichen Ionenhydrate oder locker gebun-

dene Paare von hydratisierten Kationen und Anionen, alle von bestimmter kontrahierter Struktur, vorhanden sind und mehr oder weniger quellungsaktiv wirken.

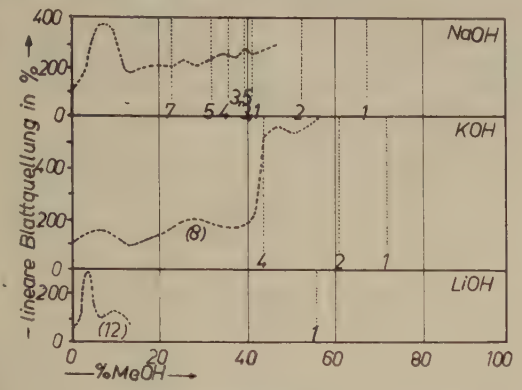


Abb. 3. Zellulose-Blattquellung in Alkalihydroxyd-Lösungen (in % Blattdickenzunahme)
Die Zahlen geben die NaOH-, KOH- und LiOH-Hydrate an, deren MeOH-Gehalt der jeweils gekennzeichneten MeOH-Konzentration der Lösung entspricht. Die Zahlen in Klammern deuten entsprechende hydratisierte Ionenpaar-Hydrate an

Jedes solches Hydrat ist nach dieser Auffassung dann besonders quellungsaktiv, wenn

a) bei der Reaktion zwischen dem Hydrat und dem Substrat, also bei deren Umbau zu neuen Verbindungen, eine besonders starke – wenn auch nur intermediäre – Volumvergrößerung des Hydratkomplexes stattfindet,

b) das Hydrat in besonders großer Häufigkeit auftritt,

c) in benachbarten Konzentrationsbereichen kein anderes quellungsaktives Hydrat sich befindet, da sonst Interferenz von Expansionsvorgängen auftritt (Salpetersäure- und Natronlauge-Kurven).

Mit Hilfe dieser Vorstellung gelang es, die ersten vier der eingangs aufgezählten fünf Probleme einheitlich zu deuten:

1. Die starke Quellung der Zellulose in 8–9%iger Natronlauge wird durch ein quellungsaktives Na^+-Ionenhydrat oder Na^+OH^--Ionenpaarhydrat ausgelöst, welches wegen seiner Größe bei nativer Faser und normaler Temperatur nicht in die Zellulosekristallite eindringen und deshalb keine xanthogenierbare Alkalizellulose auszubilden imstande ist. Erst das benachbarte höchste Dipolhydrat $NaOH \cdot 7H_2O$ ist dazu fähig; es beginnt in 12–14%iger Natronlauge sich in so genügender Häufigkeit auszubilden, daß alle Bereiche der Kristallitstränge durchdrungen und umgesetzt werden können.

2. Die Quellung, welche in erster Linie die lockeren Bereiche erfaßt, spielt bei der sog. Mercerisierung nur eine Nebenrolle. Die Konzentration der Tauchlauge darf nicht weit über 20% NaOH gesteigert werden, weil dann in der in der Alkalizellulose zurückbleibenden Lauge der Schwefelkohlenstoff aus Mangel an freiem Wasser sich nicht lösen kann; nur über diese Lösungsphase kann sich nämlich der Schwefelkohlenstoff mit technisch tragbarer Geschwindigkeit mit der Alkalizellulose zu Xanthogenat wie auch mit NaOH zu Trithiocarbonat umsetzen [siehe auch (5)].

3. Das gleiche quellungsaktive Na^+-Ionenhydrat oder Na^+OH^--Ionenpaarhydrat, welches die maximale Quellung der nativen Zellulose bewirkt, verursacht auch die optimale Lösung (= unendliche Quellung) des Zellulosexanthogenats. Da hier ein Na^+-Ionenhydrat wirksam ist, spielt in der Viskose nicht der Gehalt an freiem NaOH, sondern die Na^+-Ionen-Konzentration die Hauptrolle (6).

4. Weil die Kalilauge im Konzentrationsbereich der Ionenhydrate kein genügend quellungsaktives Ionenhydrat in ausreichender Häufigkeit ausbildet, läßt sich das Zellulosexanthogenat nicht bis zur Lösung dispergieren und deshalb keine filtrierbare Kaliviskose herstellen (6).

NaCell-Verbindungen (7)

Wir gingen nun an den Versuch, die fünfte Frage zu beantworten:

„Warum bilden sich so mannigfaltige röntgenographisch unterscheidbare NaCell-Verbindungen bei der Reaktion zwischen Zellulose und Natronlauge verschiedener Konzentration und Temperatur?“

Nachdem wir die Vorstellung entwickelt haben, daß sich bereits in Alkalihydroxyd-Lösungen genau strukturierte Ionenhydrate und Dipolhydrate ausbilden, lag die Vermutung nahe, daß jedes dieser Hydrate in spezifischer Weise mit der Zellulose zu reagieren imstande ist, und daß jedes dieser Na-Ionen- bzw. NaOH-Dipol-Hydrate mit der Zellulose eine andere NaCell-Verbindung mit eigenem Kristallitgitter bildet. Es war nun die Frage, wie diese Deutungsweise bewiesen oder zumindest wahrscheinlich gemacht werden könnte, und dann gehörte die Frage dazu, ob und wie die verschiedenen NaCell-Verbindungen den einzelnen Hydraten zugeordnet werden können.

Nach einer hauptsächlich von Hess und Schramek weiterentwickelten Nomenklatur hat man zunächst unterschieden die *NaCell I*, die Alkalizellulose der Viskose-

Industrie, und die *NaCell II*, die Verbindung, welche an Baumwoll- und Leinen-Garnen bei Benutzung einer etwa 30%igen kalten Natronlauge den sog. Mercerisiereffekt hervorruft.

Läßt man diese zur textilen Mercerisierung übliche 30%ige Natronlauge auf Hydratzellulose einwirken, so entsteht die *NaCell III*, deren Diagrammpunkte auch beim Tauchen nativer Zellulose bei höheren Temperaturen in 15–25%iger Natronlauge neben denen der NaCell II entdeckt worden sind. Sie kann auch aus der NaCell I durch Eintrocknen entstehen oder durch Eintragen von nativer Zellulose in eine mit 50% Methanol versetzte 15%ige Natronlauge.

Mit *NaCell IV* bezeichnet Schramek eine durch Auswaschen von NaCell I und II mit verdünnter Natronlauge oder Wasser entstehende Verbindung, bei der er 0,3 Mol NaOH einem Mol $C_6H_{10}O_5 + H_2O$ zuordnete. Sie ist nach neueren Ansichten nicht als eigentliche Natronzellulose anzusehen, da ihr Diagramm auch nach vollständigem Auswaschen des Alkalis erhalten bleibt (nach Hess „Hydrozellulose", nach Sakurada und Hutino (9) „Wasserzellulose").

Bei Temperaturen unter 0° und Konzentrationen zwischen 15 und 25% NaOH bildet sich ein erst 1939 von Sobue, Kiessig und Hess (7d) aufgefundenes Diagramm der *NaCell V* sehr kräftig heraus.

Von besonderem Interesse ist aber das bei den gleichen Temperaturen (+ 3 bis — 10°) in 6–10%iger Natronlauge von den gleichen Autoren gefundene und ausgemessene Diagramm einer *NaCell Q* benannten Verbindung, welches sehr viel Ähnlichkeit mit dem Diagramm der alkaliarmen oder sogar alkalifreien NaCell IV aufweist. Das Diagramm der NaCell Q unterscheidet sich deutlich von allen anderen Natronzellulosen I, II, III und V durch die starke Aufweitung der Interferenzen (7d). Die Quellung der für diese Aufnahme verwendeten Ramiefaser in 9%iger Natronlauge von 0° erreichte nämlich fast 1000%.

Eine Zusammenstellung der Elementar-Gitterzellen der nativen Zellulose, der NaCell-Verbindungen und der Hydratzellulose sowie der wahrscheinlichen Zusammensetzung der NaCell-Verbindungen bringt Abb. 4. Ein sehr übersichtliches Bild der allgemeinen und der bevorzugten Existenzgebiete der einzelnen Natronzellulosen vermittelt ein in der genannten Arbeit von Sobue, Kiessig und Hess gebrachtes Kurven-Diagramm (Abb. 5).

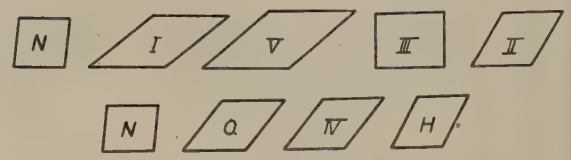


Abb. 4. Elementar-Gitterzellen der nativen Zellulose, der NaCell-Verbindungen und der Hydratzellulose mit
1. wahrscheinlicher Zusammensetzung ($C_6H_{10}O_5$:NaOH:H_2O),
2. Achsenlängen *a* und *c* in Å, sowie Achsenwinkel,
3. Raumbeanspruchung für 1 $C_6H_{10}O_5$-Einheit in Å³,
4. Raumzunahme gegenüber der Raumbeanspruchung in nativer Zellulose (nach Sobue, Kiessig und Hess).

	N	I	V	III	II
1.	1:0:0	1:1:3	1:1:4–5	1:1:2	1:1:1
2.	8,33 Å	12,8 Å	13,95 Å	11,10 Å	10,0
	7,83 Å	13,2 Å	13,95 Å	9,17 Å	10,0 Å
	84°	40°	41°40′	90°	60°
3.	165,5 Å³	278,8 Å³	330,0 Å³	261,2 Å³	227,0 Å³
4.	—	+113,3 Å³	+164,3 Å³	+95,7 Å³	+61,5 Å³

	N	Q	IV	H
1.	1:0:0	1:0:1	1:0–0,3:1	1:0:0,5
2.	8,23 Å	10,0 Å	8,14Å	
	7,83 Å	9,98 Å	9,14 Å	
	84°	52°	62°	
3.	165,5 Å³	203,0 Å³	169,2 Å³	
4.	—	+35,6 Å³	+3,7 Å³	

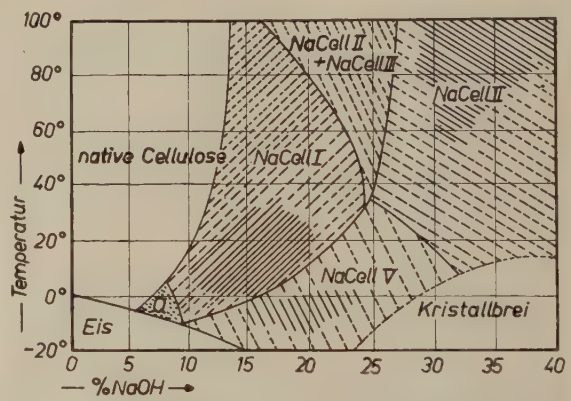


Abb. 5. Bildungsbereiche der NaCell-Verbindungen in Abhängigkeit von NaOH-Konzentration und Temperatur (Gebiete optimaler Ausbildung der einzelnen Röntgendiagramme sind durch doppelte Schraffierung gekennzeichnet)

Daraus sieht man, daß im Gebiet der mittleren Konzentrationen (8–24% NaOH, bes. 11–20%) und Temperaturen von — 10 bis + 100° (bes. von 0 bis 30°) die *NaCell I* herrscht, im Bereich der höheren Konzentrationen (bes. ab 28% NaOH) und höheren Temperaturen (oberhalb 50°) die *NaCell II*. Bei höheren Temperaturen (40–100°) und mittleren Konzentrationen (16–27% NaOH) schiebt sich ein keilförmig umgrenztes Gebiet ein, in welchem neben dem Diagramm der *NaCell II* das der *NaCell III* auftritt; dieses entsteht – wie bereits gesagt – auch beim Eintrocknen von NaCell I. Bei Tempe-

raturen um und unter 0° erscheint das Diagramm der *NaCell Q* bei niedrigeren Konzentrationen (6–10% NaOH) und das der *NaCell V* (bes. zwischen 15 und 23% NaOH). Oberhalb 25 und 30% bildet sich ein Kristallbrei der bekannten zahlreichen NaOH-Hydrate, unterhalb 5–10% NaOH scheiden sich nur Eiskristalle ab.

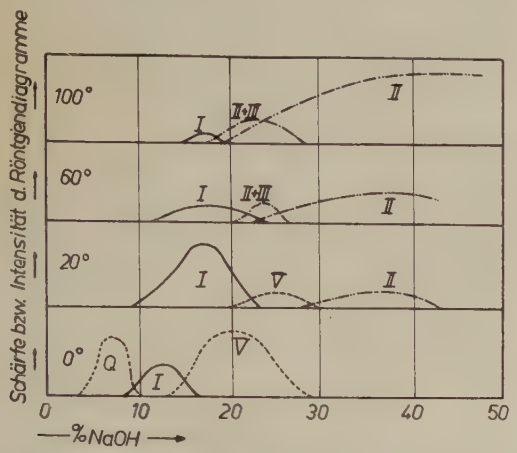


Abb. 6. Schärfe bzw. Intensität (ohne Maßstab) der NaCell-Röntgendiagramme bei 0°, 20°, 60° und 100° C in Abhängigkeit von der NaOH-Konzentration

Abb. 6 bringt Querschnitte aus diesem Diagramm bei 0, 20, 60, 100° C, wobei als Ordinate die Intensität bzw. Schärfe des Röntgendiagramms der einzelnen NaCell-Verbindungen ohne Maßstab eingetragen ist.

Beziehungen zwischen Quellungskurven, Ordnungszustand in den Natronlaugen und Ausbildung von NaCell-Verbindungen

Wir vermuteten nun, daß sich die Verschiebung der Existenzbereiche der einzelnen NaCell-Verbindungen mit der Temperatur irgendwie in den Quellungskurven bei verschiedenen Temperaturen widerspiegeln könnte, wenn wir auch wegen des dichten Nebeneinanders der vielen Dipolhydrate etwas skeptisch waren. Auf die gleiche Weise wie bei 20° C wurde also die Zellulose-Blattquellung bei 0, + 60 und + 100° untersucht (Abb. 7).

Das Charakteristische an der Quellungskurve bei 20° ist das Maximum bei 8–9% NaOH, das anschließende Minimum bei 12–13% NaOH und der langsame Anstieg im oberen Konzentrationsbereich, in welchem aber kein deutliches, gut reproduzierbares Maximum auftritt.

Die Quellungskurve bei 0° zeigt eine außerordentliche Erhöhung des unteren Maximums von etwa 300% auf über 800%; im oberen Konzentrationsbereich tritt dazu ein zwar niedrigeres, aber sehr deutliches Maximum bei etwa 32% NaOH auf. Bei noch höheren Konzentrationen, wenn bereits Hydrate auskristallisieren, geht die Quellung stark zurück.

Wir gingen nun auf das höhere Temperaturgebiet über. Die Quellungskurve bei

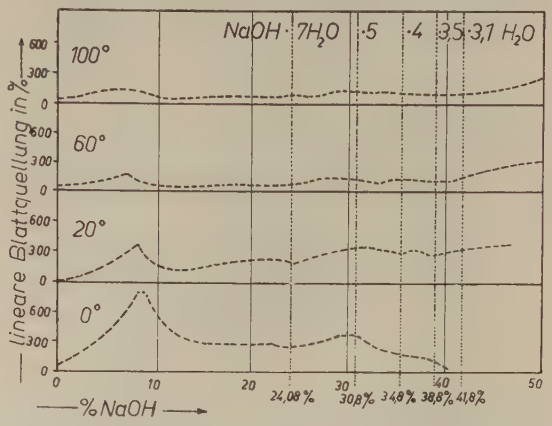


Abb. 7. Zellulose-Blattquellung (in % Blattdicken Zunahme) bei 0°, 20°, 60° und 100° C in Abhängigkeit von der NaOH-Konzentration

60° C liegt wesentlich tiefer als die bei 20° C. Das untere Maximum ist ganz flach geworden, liegt aber immer noch bei 8% NaOH. Dann steigt die Kurve von 14%iger Lauge an mit häufigen, nur schwer reproduzierbaren kleinen Spitzen ständig an und erreicht beim Sättigungspunkt von etwa 60% den Höchststand von knapp 300%. Noch flacher verläuft die Quellungskurve bei 100°; auch sie steigt bis zum Sättigungspunkt an und erreicht dann ebenfalls den Stand von 300%.

Es war nun zu untersuchen, was die Verschiebungen im Kurvenverlauf bei tiefen und hohen Temperaturen über die Änderungen im Ordnungszustand der Natronlaugen und dieser wiederum über das Zustandekommen der NaCell-Diagramme aussagen.

Wir haben in der Abb. 8 zunächst die Verhältnisse bei 20° C in Beziehung zueinander gesetzt. In der Mitte ist die Quellungskurve wiederholt, oben ist ein Diagramm vom Ordnungszustand der Natronlaugen entworfen, wie es bereits früher gezeigt wurde (6), jetzt mit einigen wenigen kleinen Korrekturen. Die Maxima-Punkte der Häufigkeitskurven für die registrierten sieben Dipolhydrate des Natriumhydroxyds sind dabei an den Konzentrationen angemerkt, bei denen rein rechnerisch die Zahl der NaOH-Moleküle und die der H_2O-Moleküle im gleichen Verhältnis stehen wie beim betreffenden Hydrat. (Aus dem

Molekulargewicht des $NaOH \cdot 7H_2O = 166$ errechnet sich z. B. ein NaOH-Gehalt von 24,08%.) In Wirklichkeit werden diese beiden Punkte nicht immer zusammenfallen. Die Höhe der einzelnen Kurvenmaxima und die Anfangs- und Endpunkte der einzelnen Kurven mußten noch recht willkürlich gewählt werden; außerdem haben die Na^+- und

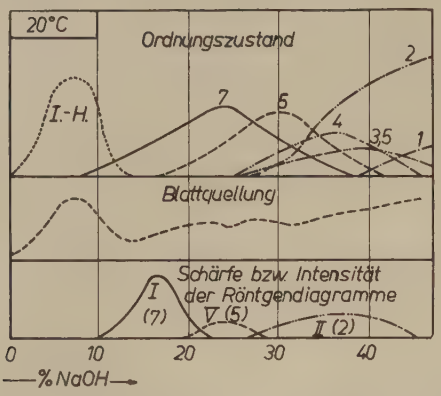


Abb. 8. Ordnungszustand (hypothetisch), Zellulose-Blattquellung und Schärfe bzw. Intensität (ohne Maßstab) der NaCell-Röntgendiagramme in NaOH-Lösungen von 20° C

OH^--Ionen noch einen wahrscheinlich mit steigender Konzentration sinkenden, mit steigender Temperatur sich erhöhenden Anteil an der Gesamtzusammensetzung, der aber für jede Konzentration und Temperatur noch nicht im einzelnen festgestellt ist.

Es wurde nun versucht, Beziehungen zwischen dem Auftreten der NaOH-Hydrate in den NaOH-Lösungen und der Intensität und Schärfe der NaCell-Diagramme zu finden.

Tauchen wir die Zellulose in 8%ige Lauge von 20°, so ändert sich das Gitter der kristallinen Bereiche der nativen Zellulose nicht: das Ionenhydrat kann nicht in die Kristallite eindringen, trotzdem die Faser als solche sehr stark quillt, wahrscheinlich durch Ausweitung der ungeordneten Bereiche. Tauchen wir in 16–17%ige Lauge, so sind als Dipolhydrat-Komplexe nur die des $NaOH \cdot 7H_2O$ vorhanden, und zwar in erheblicher Häufigkeit; da sie wegen ihrer starken Affinität und Kleinheit (ca. 7 Å als Kugel gerechnet) bereits in die Kristallite eindringen können, ergeben sie ein kräftiges und scharfes Diagramm, augenscheinlich das der NaCell I. Tauchen wir aber in 18–19%ige Lauge von 20°, in welcher bereits die noch kleineren $NaOH \cdot 5H_2O$-Dipole enthalten sind, so dringen diese wegen ihrer Kleinheit schneller ein und beginnen die Schärfe des NaCell I-Röntgendiagramms zu stören. In 23–24%iger Lauge ist ihre Anzahl so groß, daß sie bereits alle Kristallite durchdrungen haben, bevor die größeren schwerfälligen 7er-Hydrate, die jetzt ihr Häufigkeitsmaximum erreicht haben, zum Eindringen kommen. Wir sehen also ein scharfes Diagramm des Reaktionsproduktes zwischen Zellulose und dem $NaOH \cdot 5H_2O$-Dipolhydrat und wollen dieses provisorisch als die NaCell V ansprechen. Die 5er-Hydrat-Dipole ereilt das gleiche Verdrängungsschicksal in 25%iger Lauge: das Diagramm der NaCell V schwächt bald ab, allerdings kommen dabei die 4er-, 3,5er- und 3,1er-Hydrate anscheinend gar nicht zum Zuge, da sich jetzt schon die durch ihre Kleinheit weit beweglicheren 2er-Hydrate ausbilden und nun das ganze Gebiet bis zur Sättigung beherrschen. Ihrer Verbindung mit der Zellulose ist das Diagramm der NaCell II zuzuordnen. – Es ist übrigens kaum anzunehmen, daß die Dipolhydrate $NaOH \cdot 3{,}5H_2O$ und $3{,}1H_2O$ überhaupt in ihrem Existenzbereich gegenüber der kristallin geordneten Zellulose zum Zuge kommen, da zumindest ein $(2NaOH + 7H_2O)$-Komplex vorliegt, der wegen seiner Größe neben den viel kleineren $NaOH \cdot 4H_2O$- und $2H_2O$-Komplexen als Reaktionspartner gar nicht in Frage kommen dürfte. – Ob es noch eine Verbindung der Zellulose mit dem Hydrat $NaOH \cdot H_2O$ gibt, ist z. Z. ungeklärt; man merkt nur oberhalb 40% eine leichte Abschwächung des Diagramms der NaCell II. Vielleicht ist das Reaktionsprodukt der Zellulose mit dem Einer-Hydrat der NaOH-Lösung gleich oder außerordentlich ähnlich dem mit dem Zweier-Hydrat.

Wir gehen nun zum Kurvenbild bei 0° über (Abb. 9). Die Konzentration des Ionen-

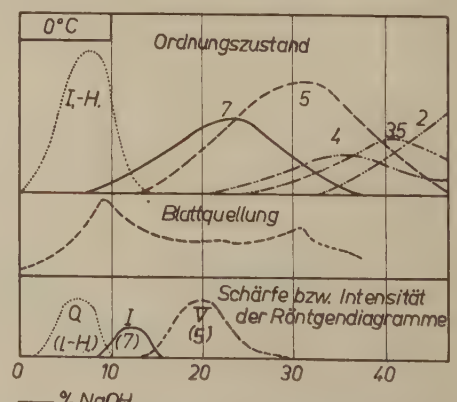


Abb. 9. Ordnungszustand (hypothetisch), Zellulose-Blattquellung und Schärfe bzw. Intensität (ohne Maßstab) der NaCell-Röntgendiagramme in NaOH-Lösungen von 0°

hydrats bei 8%iger Lauge hat sich so gesteigert, daß es von den ungeordneten Bereichen aus die Kristallite aufweiten kann. Es ist fraglich, ob die Ionenhydrat-Komplexe tatsächlich selbst eindringen können; wahrscheinlicher ist, daß diese quellungsaktiven Ionenhydrate nur den noch anwesenden freien Wassermolekülen den Weg in die Kristallite öffnen. Auf jeden Fall ändert sich das Röntgendiagramm unter geringer Aufweitung der Gitterzelle (Abb. 4), wobei die hohe Quellung der Faser die Schärfe der an sich intensiven Interferenzen stark herabmindert. – Auf eine kurze Strecke, etwa zwischen 10 und 13%, treten die 7er-Hydrate ihre Alleinherrschaft an, bald aber zurückgedrängt und dann abgelöst (ab 15% NaOH) von den 5er-Hydraten. Da bei 0° in den Störreflexen der NaCell V die Interferenzen der NaCell II nicht auftreten, ist anzunehmen, daß die der Verbindung aus Zellulose und $NaOH \cdot 4H_2O$ das Diagramm der NaCell V oberhalb 20% NaOH abschwächen. Das Dipolhydrat $NaOH \cdot 2H_2O$ kristallisiert anscheinend aus, bevor es in Wirksamkeit treten kann.

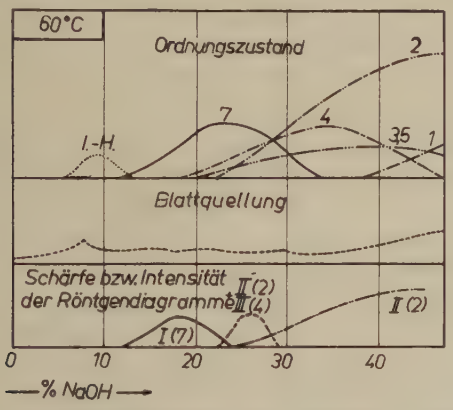


Abb. 10. Ordnungszustand (hypothetisch), Zellulose-Blattquellung und Schärfe bzw. Intensität (ohne Maßstab) der NaCell-Röntgendiagramme in NaOH-Lösungen von 60°

Anders verlaufen die Vorgänge bei höheren Temperaturen. Das Ionenhydrat kommt bei 60° (Abb. 10) quellungsmäßig und noch weniger röntgenographisch noch weniger zur Wirksamkeit als bei 20° C, das 7er-Hydrat verliert auch etwas an Quell- und Umgestaltungskraft, diesmal anscheinend nicht gestört durch das 5er-Hydrat, welches ganz zu verschwinden scheint, sondern durch ein nächst niedrigeres, wahrscheinlich das 4er-Hydrat, und gleichzeitig durch das 2er-Hydrat, das sich ebenfalls bei etwa 22% NaOH schon auszubilden beginnt. Jedenfalls tritt im Gebiet von 22–28% NaOH ein Mischdiagramm von NaCell II und NaCell III auf, wobei das Diagramm der NaCell III der Verbindung aus Zellulose und $NaOH \cdot 4H_2O$ zugeordnet sei, allerdings recht willkürlich. Das Auftreten eines solchen Mischdiagramms

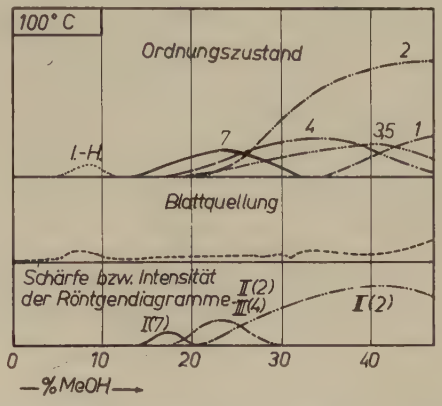


Abb. 11. Ordnungszustand (hypothetisch), Zellulose-Blattquellung und Schärfe bzw. Intensität (ohne Maßstab) der NaCell-Röntgendiagramme in NaOH-Lösungen von 100° C

läßt sich vielleicht so erklären, daß der Dipol $NaOH \cdot 4H_2O$, welcher ja wie die meisten Dipole hantelförmig geformt ist, in einer Richtung nicht größer ist als der Dipol $NaOH \cdot 2H_2O$, so daß beide gleichzeitig, wenn auch in verschiedenen Anteilen, in die Kristallite eindringen können. – Bei höheren Konzentrationen (ab 28–30% NaOH) herrscht unumschränkt die NaCell II aus Zellulose und $NaOH \cdot 2H_2O$. – Bei 100° C (Abb. 11) verstärkt sich der Einfluß des 4er-Hydrats auf Kosten des 7er-Hydrats unterhalb 23% NaOH, während das 2er-Hydrat wahrscheinlich auf Kosten aller anderen Hydrate bei

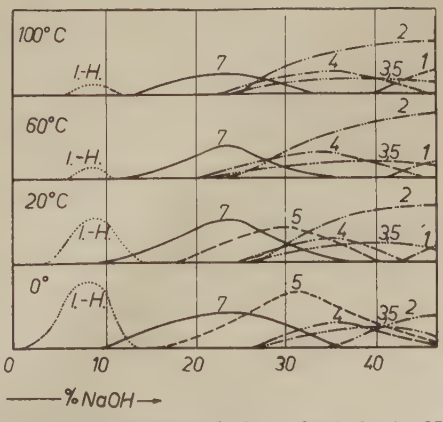


Abb. 12. Ordnungszustand (hypothetisch) in NaOH-Lösungen bei 0°, 20°, 60° und 100° C

den höheren und höchsten Konzentrationen bei weitem überwiegt.

Zum Abschluß dieser Ausführungen sei nochmal eine Zusammenschau über die Entwicklung der Ordnungszustände in Natronlaugen mit steigenden Temperaturen gegeben (Abb. 12). Das Ionenhydrat (NaCell Q) geht stark zurück, das 7er-Hydrat (NaCell I) fällt langsam ab, das 5er-Hydrat (NaCell V), das bei 0° und darunter vorherrscht, ist bei 60° bereits verschwunden. Auf seine und des 7er-Hydrats Kosten verstärkt sich wahrscheinlich das 4er-Hydrat (NaCell III). Das 3,5- und das 3,1-Hydrat treten bisher nicht merkbar in Erscheinung, wahrscheinlich – siehe oben – wegen ihrer doppelt komplexen Größe. Das 2er-Hydrat nimmt ständig mit steigender Temperatur an Einfluß zu. Über das 1er-Hydrat oder über die wasserfreien NaOH-Dipole läßt sich noch nichts sagen.

Hydratisierungsgrad der quellungsaktiven Ionen- bzw. Ionenpaar-Hydrate

Während die Annahme von individuellen Dipolhydraten in höher konzentrierten Lösungen von Elektrolyten nur noch wenig Widerspruch zu finden scheint, ist die Frage, ob auch die Ionen bzw. Ionenpaare ganz bestimmte bevorzugte Hydratisierungsstufen anstreben, noch sehr ungeklärt. In einer früheren Veröffentlichung (4, S. 128, Fußnote) hatten wir unsere Berechnung für den Hydratisierungsgrad des $Na^+ + OH^-$-Ionenpaarhydrates bei der optimalen Konzentration von 8% NaOH (~ 2,2 normal) wiedergegeben, wobei wir auf 21 H_2O Moleküle kamen. Vor kurzem sind uns Arbeiten von Fernandez Alonso aus den Jahren 1950/53 (10) bekannt geworden, welcher nach der Methode der Hydrolysierungsgeschwindigkeitsbestimmung von komplexem molybdänweinsaurem Ammonium das freie Wasser in neutralen Alkalihalogenid-Lösungen bestimmte und in 2-normaler Lösung solcher starker Elektrolyte auf Grenzwerte von 9–11 H_2O-Molekülen pro Ion (sowohl Kation wie Anion) gelangte (Tabelle 1). Dieser Wert stimmt ausgezeichnet mit dem von uns ermittelten und angegebenen überein.

Die auffällige Tatsache, daß die Ionen – unabhängig von ihren sonstigen Eigenschaften – eine bestimmte Hydratwasserhülle zu bevorzugen scheinen, steht in Parallele zu den interessanten Arbeiten von v. Stackelberg (11) über die Gas- und Flüssigkeitshydrate, nach denen Gas- und Flüssigkeitsmoleküle je nach ihrer Größe (bis 5,9 Å bzw. 5,9–6,9 Å) Käfige aus 46 bzw. 136 H_2O-Molekülen um 8 Gas- bzw. Flüssigkeitsmoleküle um sich bauen ($M \cdot 5{,}75\, H_2O$ bzw. $M \cdot 17\, H_2O$). Die kristalline Struktur dieser Hydrate konnte bei tiefen Temperaturen röntgenographisch gemessen und ihr Zerfall unter Expansion festgestellt werden. Es erscheint danach durchaus möglich, daß bei den noch bindungsaktiveren Ionen ähnliche bevorzugte Hydratisierungsstufen mit wahrscheinlich noch stärkerer Kontraktion auch in Lösung vorliegen, und zwar etwa 10 H_2O-Moleküle auf ein Ion.

Tabelle 1

Hydratationsgrad (Mol H_2O pro Ion bzw. Ionenpaar)

Molarität d. Lösung	∞ verd.	0,1	0,25	0,5	1,0	2,0
LiCl	47,0	37,0			25	21
KCl	41,4		36	30	22	20
KBr	24,5	23,0			20	19(?)
KJ	24,7		21	19	14	12
Li^+	26,9					11
K^+	21,0					10
Cl^-	20,4					10
Br^-	(3,5?)					9(?)
J^-	3,7					2

Schlußbemerkung

Quellungserscheinungen an Zellulose haben ihren Ursprung in erster Linie in den Ausweitungen der lockeren Bereiche; hier spielen zahlenmäßiges Übergewicht und Expansionskräfte der einzelnen Hydrate die Hauptrolle. – Röntgendiagramm-Änderungen an Zellulosefasern haben ihren direkten Ursprung in erster Linie in den kristallinen Bereichen; hier ist für das Zustandekommen der NaCell-Verbindungen die Größe bzw. die Kleinheit der anwesenden Hydratkomplexe ausschlaggebend (Vortritt der kleinsten Teilchen).

Wie bei den Untersuchungen der CS_2-Bindungsgeschwindigkeit in Laugen und der Viskosierungsstufen wird auch bei der Deutung der verschiedenen Röntgendiagramme die Ausweitung der Temperaturversuche und Röntgendiagramm-Ausmessungen auf die Verhältnisse bei Kali- und Lithionlauge das bereits vorliegende Bild zu vervollkommnen gestatten.

Eine Beweismöglichkeit für die entwickelten Hypothesen besteht darin, die vermuteten Hydrate auf irgendeinem spektrographischen Wege in den Lösungen aufzufinden.

Über die chemische Zusammensetzung der NaCell-Verbindungen sagen unsere Untersuchungen nichts aus; hierzu sei auf die bereits angeführte Arbeit von Sobue, Kiessig und Hess (7c) sowie auf neue Arbeiten von Champetier (12) und Chédin (13) verwiesen.

Zusammenfassung

Es wurde der Versuch unternommen, aus dem Diagramm der Ordnungszustände in Natronlaugen des ganzen Lösebereiches, wie es mit Hilfe von Quellungs- und Viskosierungsbeobachtungen entwickelt worden ist und auf andere Temperaturen erweitert wurde, Zusammenhänge zwischen dem Auftreten der Hydrate in Natronlaugen und dem Auftreten der verschiedenartigen NaCell-Interferenzen zu finden.

Leitend war dabei die Vorstellung, daß jedes NaOH-Ionen- oder Dipolhydrat mit der Zellulose eine andere NaCell-Verbindung bildet und die Röntgendiagramme der verschiedenen Natronzellulosen bei denjenigen Konzentrationen und Temperaturen am schärfsten auftreten, bei welchen neben den hydratisierten Dipolen des zugeordneten NaOH-Hydrats möglichst keine kleineren NaOH-Dipol-Hydrate anwesend sind, da diese sonst wegen ihrer geringeren Größe in die kristallinen Bereiche rascher eindringen und dann beim Umbau des Gitters störend wirken. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Hydratkomplexen verschiedener Größe treten also in erster Linie die kleineren in Wirksamkeit.

Es lassen sich folgende Zuordnungen der Natronzellulosen zu den Ionen- und Dipolhydraten in Natriumhydroxyd-Lösungen wahrscheinlich machen:

Die *NaCell I* entsteht bei der innermizellaren Reaktion der nativen Zellulose mit dem Dipolhydrat $NaOH \cdot 7\,H_2O$, welches seine höchste Konzentrationshäufigkeit bei 23–24% und Raumtemperatur besitzt.

Die *NaCell II* bildet sich bei der innermizellaren Umsetzung der Zellulose mit dem Dipolhydrat $NaOH \cdot 2\,H_2O$, welches sich am besten im hohen Temperaturbereich von 60–100° und Konzentration über 30% entwickeln kann (theoretisches Häufigkeitsmaximum bei 52,6% iger NaOH-Lösung).

Es läßt sich z. Zt. noch schlecht diskutieren, welchem Dipolhydrat die *NaCell III* zugeordnet werden kann; in Betracht kommen die Hydrate mit 4, 3,5 oder 3,1 H_2O (theoretische Häufigkeitsmaxima in 35,7 bzw. 38,8 bzw. 41,7% iger NaOH-Lösung). Wegen der Nähe ihrer Häufigkeitsmaxima können sie weder Quellungsmaxima noch Schärfemaxima in den Röntgendiagrammen ausbilden; aus verschiedenen Gründen geben wir dem $NaOH \cdot 4\,H_2O$ den Vorzug.

Die *NaCell V* läßt sich eindeutig einem Dipolhydrat zuordnen, und zwar dem $NaOH \cdot 5\,H_2O$, dessen Ausbildung bei tiefen Temperaturen (unter 0°) sehr begünstigt ist; sein theoretisches Häufigkeitsmaximum und zugleich Quellungsmaximum liegt bei 30,8% NaOH.

Eine Sonderstellung nimmt die *NaCell Q* ein (wahrscheinlich identisch mit der früheren *NaCell IV*). Es scheint nur eine Aufweitung des Gitters, also der kristallinen Bereiche, aufzutreten, ohne Einbau von NaOH. Wohl immer findet sich noch das Diagramm der nativen Zellulose daneben vor. Wahrscheinlich weiten sich die Kristallite nur gerade so stark, daß freie Wassermoleküle zwischen den Ketten eindringen können. Es ist dies ein neuer Hinweis darauf, daß hier nicht ein Dipolhydrat, sondern ein definiertes Ionenhydrat, vielleicht auch ein Ionenhydratpaar wirksam ist. Seine Hülle dürfte aus je 9–11 H_2O-Molekülen für Kation und Anion bestehen.

In einer Schlußbemerkung wird auf die Verschiedenheit im Ursprung der Quellung und der Gitteränderung bei Zellulosefasern verwiesen und die Wege angegeben, auf denen neue Arbeiten weiterführen sollen.

Schrifttum

1) Bartunek, R., Angew. Chem. **63**, 483 (1951).
2) Bartunek, R., Das Papier **6**, 356 (1952).
3) Bartunek, R., Das Papier **7**, 153 (1953); Chédin, J. Kolloid-Z. **125**, 65 (1952).
4) Bartunek, R., Kolloid-Z. **133**, 125 (1953).
5) Grotjahn, H., Z. Elektroch. **57**, 305 (1953); s. a. Jung, K. Ph., Kolloid-Z. **108**, 120 (1944).
6) Bartunek, R., Das Papier **9**, 254 (1955).
7a) Katz, J. R. und W. Vieweg, Z. Elektrochem. **31**, 157 (1925).
7b) Katz, J. R. und H. Mark, Z. phys. Chem. **115**, 385 (1925).
7c) Katz, J. R., Cellulosechem. **6**, 35 (1925).
7d) Sobue, H., H. Kiessig und K. Hess, Z. Phys. Chem. B **43**, 309 (1939). (Hier auch ausführliches Literaturverzeichnis von 1931–1939.)
8) Schramek, W. Kolloid-Beih. **40**, 88 (1934); — und H. Görg, Kolloid-Beih. **42**, 302 (1935); — und F. Küttner, Kolloid-Beih. **42**, 331 (1935); — und O. Succolowsky, Kolloid-Z. **80**, 128 (1937).
9) Sakurada, I. und K. Hutino, Kolloid-Z. **77**, 346 (1936).
10) Fernandez Alonso, J. I., Anales de la Real Sociedad Espagnola de Fisics y Quimica (Seria B-Quimica) **46**, 5, 17 (1950); **49**, 337, 411 (1953).
11) Stackelberg, M. v. und H. R. Müller, Z. Elektrochem. **58**, 28 (1954); — und W. Meinhold, ibid. **58**, 40 (1954); — und H. Frühbuss, ibid. **58**, 99, 104 (1954); — und W. Jahns, ibid. **58**, 162 (1954).
12) Champetier, G., Makrom. Chem. **6**, 85 (1951).
13) Chédin, J. und A. Marsaudon, Makrom.Chem. **15**, 115 (1955).

Diskussion

Linke (Walsrode): Es wird vorgeschlagen, zum Nachweis des anomalen Verhalten des Wassers in dem System $NaOH/H_2O$ das spezifische Volumen des H_2O zu messen.

J. L. von Eichborn (Essen): Die Untersuchungen ergeben einen sehr beachtlichen neuen Einblick auch in den Ordnungszustand von flüssigen Lösungen. Wenn die Hydrate bei bestimmten Molenbrüchen diesen Molenbrüchen entsprechend mit maximaler Häufigkeit auftreten, ist das ziemlich analog dem bekannten Auftreten „intermetallischer Verbindungen" in sonst kontinuierlichen Mischkristallreihen von Legierungen bei bestimmten Mischungsverhältnissen. Die größere Quellungsaktivität, wenn fast die ganze konzentrierte Elektrolytlösung als Sammlung von Hydratkomplexen mit jeweiligen starken Pol- oder Dipol-Zentren vorliegt, ist dann wohl anschaulich so zu formulieren, daß sich eine polare Flüssigkeit mit größeren Komplexmolekülen ausgebildet hat, die besonders gut sorbiert wird. Frage: Kommen die kleineren Hydrate, die ja Dipole gleicher Stärke, jedoch kleineren Volumens bedeuten, nicht nur zu rascherer, sondern auch zu insgesamt voluminöserer Quellung?

Kiessig (Köln): Die Ausbildung ganz verschiedener Natron-Zellulosen in Abhängigkeit von NaOH-Konzentration und der Temperatur der Lauge, wie sie die Röntgenuntersuchung aufzeigt, hat bisher keine Er-

klärung gefunden. Man hat keine Eigenschaften der Zellulose gefunden, die das Auftreten der unterschiedlichen Natronzellulosen erklären kann. Es ist deshalb der Versuch von Herrn Bartunek interessant, die auftretenden Unterschiede der Eigenschaften der Natronlauge zuzuschreiben. Er benutzte hier die aus anderen Untersuchungen bekannte Tatsache, daß in Abhängigkeit von der NaOH-Konzentration unterschiedliche Hydratstufen vorliegen. Es ist durchaus verständlich, daß kleinere Hydrate rascher und leichter in die kristallinen Bereiche eindringen können und dadurch zur Bildung anderer Natronzellulosen Anlaß geben als bei niederen NaOH-Konzentrationen und größeren NaOH-Hydraten. Die Antwort auf diesen Erklärungsversuch wird die beabsichtigte spektroskopische Untersuchung der Natronlaugen geben, ob die von Herrn Bartunek angenommene Verteilung der Hydratstufen tatsächlich gefunden wird.

Schlußwort: R. Bartunek (Oberbruch):

Auch wir hoffen sehr, daß es mit ramanspektrometrischen Untersuchungen, welche in einem Hochschulinstitut aufgenommen werden, möglich sein wird, die Existenzbereiche der verschiedenen Hydratstufen in Natronlaugen nachzuweisen und abzustecken.

Daß „Unregelmäßigkeiten" im System $NaOH/H_2O$ vorliegen, kann man an dem Verlauf der Volumkontraktionskurve mit steigender NaOH-Konzentration erkennen, welche besonders ab 22% NaOH deutliche Schwankungen, ja Zickzack-Form aufweist, sicherlich Anzeichen der Diskontinuitäten im Hydratationszustand [siehe z. B. Das Papier **7**, 154 (1953) Abb. 3].

Die Frage nach der Ursache höherer und geringerer Quellung hängt sicher sehr eng mit der Stärke der Kontraktion im reagierenden Hydratkomplex zusammen. Tatsache ist, daß die Quellung im Bereich der kleinen Hydrate in der Regel am stärksten ist; dort ist auch in der Regel die berechenbare Kontraktion des Wassers am höchsten. Es spielen aber bestimmt noch andere Faktoren eine Rolle, wie Häufigkeitsgrad und Diffusions- und Reaktionsgeschwindigkeit der Hydratkomplexe sowie deren voller oder nur teilweiser Zerfall.

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig

Thermodiffusion in Lösungen hochmolekularer Stoffe

Von G. Langhammer

Mit 7 Abbildungen und 1 Tabelle (Eingegangen am 25. November 1955)

I. Einleitung

Die Thermodiffusion in Flüssigkeiten ist, verglichen mit der Thermodiffusion in Gasen, von geringerer praktischer Bedeutung. Sie bietet aber vom theoretischen Standpunkt erhebliches Interesse, da sie im Prinzip wichtige Aufschlüsse über die Wechselwirkungskräfte in flüssigen Systemen vermitteln kann. Indessen sind in den ersten 50 Jahren seit den grundlegenden Beobachtungen von Ludwig bzw. Soret (1856 bzw. 1879) nur verhältnismäßig wenige Arbeiten über dieses Phänomen erschienen [Eilert, Wereide, Tanner, Chipman (1)]. Erst seit Ende der dreißiger Jahre, als das Clusiussche Trennrohrverfahren von Wirtz und Mitarbeitern (2) auf Flüssigkeiten übertragen worden war, und vor allem, seit die Entwicklung der modernen Theorie der Thermodynamik irreversibler Vorgänge die Hilfsmittel für eine adäquate theoretische Behandlung bereitgestellt hat, ist eine Reihe von Arbeiten erschienen, von denen hier außer Wirtz besonders de Groot (3) und Mitarbeiter, sowie Prigogine (4) und Mitarbeiter genannt seien.

Alle bisherigen Bearbeiter haben sich auf Mischungen und Lösungen aus niedermolekularen Komponenten beschränkt. Obwohl die Verhältnisse bei solchen Mischungen keineswegs schon als völlig geklärt anzusehen sind, haben wir mit der Untersuchung hochmolekularer Lösungen begonnen, die aus verschiedenen Gründen interessant erschien.

II. Apparatives

Wir bedienten uns zunächst einer Glasapparatur analog der von Korsching und Wirtz (2c) beschriebenen. Über die Ergebnisse, die wir mit dieser Apparatur erhielten, haben wir an anderer Stelle kurz berichtet (5). Diese Apparatur hat den Nachteil, daß das effektive Temperaturgefälle im Trennspalt nicht weit über 500°/cm gesteigert werden kann. Wir gingen deshalb zu flachen Metallapparaturen über, die im Prinzip ebenfalls schon von Korsching und Wirtz angegeben wurden (Abb. 1).

Die Vorratsvolumina betrugen je 6 cm^3, die Breite des Spaltes 3,0 cm, die Dicke des Spalts, d. h. der Abstand zwischen warmer und kalter Wand, konnte zwischen 0,3 und 1,2 mm variiert werden. Meist betrug sie 0,6 mm. Der Abstand zwischen beiden Platten wurde durch Rahmen aus verschieden starker Gummi- oder Perlonfolie eingehalten. Der Trennspalt ist etwas gegen die Vertikale geneigt, um gewisse störende Konvektionsströmungen auszuschalten. Die Bestimmung der Konzentrationen in der oberen und unteren Kammer nach dem Versuch erfolgte mit einem Zeiss-Laborinterferometer.

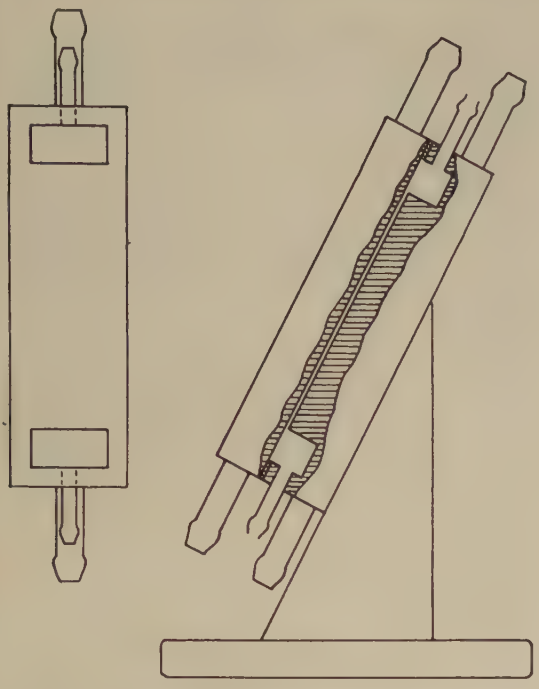


Abb. 1. Thermodiffusionsapparatur (schematisch)

III. Theoretisches

Beschränkt man sich auf den Fall einer binären Mischung oder Lösung, so gelten für isotherme Diffusion und Thermodiffusion folgende Beziehungen:

$$J_x = -D\frac{\partial c}{\partial x} \quad [1]$$

$$= -D(C_1 + C_2)\frac{\partial n}{\partial x}$$

$$J_x' = -D'\frac{C_1 \cdot C_2}{C_1 + C_2}\frac{\partial T}{\partial x} \quad [2]$$

$$= -D' n_1 n_2 \frac{\partial T}{\partial x}$$

c = Konzentration in Gewicht/Volumen

$C_1 + C_2 = \varrho$

$n_1 = \dfrac{C_1}{C_1 + C_2}$

$n_2 = \dfrac{C_2}{C_1 + C_2}$

J_x = Materiestrom bei isothermerDiffusion

J_x' = Materiestrom bei Thermodiffusion

D = isothermer Diffusionskoeffizient,

D' = Thermodiffusionskoeffizient.

Das Verhältnis von D' zu D ist der Soretkoeffizient

$$\frac{D'}{D} = s = -\frac{1}{n_1 \cdot n_2}\frac{\partial n_1}{\partial T} \quad [3]$$

$$\frac{D'}{D} \approx -\frac{1}{n_1}\cdot\frac{\partial n_1}{\partial T} \quad \text{für } n_1 \ll 1 \quad [4]$$

Bei der Metallapparatur kann der Soretkoeffizient aus den Dimensionen der Apparatur und aus den Konzentrationen in den Kammern nach dem Versuch errechnet werden nach einer von Hiby und Wirtz (2b) sowie von de Groot (3a) angegebenen Beziehung:

$$\gamma = \left(\frac{C_u}{C_0} - 1\right) = \frac{D'}{D}\cdot\frac{\beta\cdot\varrho\cdot g}{\eta}\cdot\frac{a^3\cdot b\cdot\cos\vartheta}{6\cdot 60\cdot V}(\triangle T)^2\cdot t \quad [5]$$

C_u = Konzentration zur Zeit t in der unteren Kammer,
C_0 = Konzentration zur Zeit t in der oberen Kammer,
β = thermischer Ausdehnungskoeffizient der Lösung,
ϱ = Dichte der Lösung,
g = Schwerebeschleunigung,
η = Viskosität der Lösung,
a = Dicke des Spalts (Abstand der Platten, cm),
b = Breite des Spalts (cm),
ϑ = Neigungswinkel des Spalts gegen die Vertikale,
V = Inhalt eines Vorratsvolumens (cm³),
$\triangle T$ = Temperaturdifferenz zwischen heißer und kalter Wand ° C,
t = Zeit (Sekunden).

IV. Ergebnisse

Aus technischen Gründen untersuchten wir zunächst wasserlösliche Hochmolekulare. Wir stellten den Entmischungseffekt fest bei Hämoglobin, Polyvinylalkohol, Polyacrylsäure und Polyvinylpyrrolidon. Versuche mit anderen Stoffen sowie Lösungen in nichtwässrigen Lösungsmitteln laufen. Die Untersuchungen am Kollidon ergaben Resultate, die vielleicht schon beim jetzigen Stand unserer Arbeit von allgemeinerem Interesse sind.

Es wurden drei Kollidonsorten verwendet:

	K-Wert nach Fikentscher		$Z\eta$	$\overline{M}$
Kollidon	26	26	1,77 l/g	$0{,}28 \cdot 10^5$
„	60	60	8,40	$2{,}3 \cdot 10^5$
„	90	90	15,60	$5{,}9 \cdot 10^5$

Das Molekulargewicht wurde aus $Z\eta$ mittels der von Scholtan (6) angegebenen Beziehung $Z\eta = 1{,}4 \cdot 10^5 \cdot M^{0{,}7}$ (6) errechnet.

Wir untersuchten zunächst den Einfluß der Spaltbreite auf das stationäre Konzentrationsverhältnis und konnten den Befund von de Groot bestätigen, daß die Trennwirkung zunächst etwa mit der 3. Potenz der Spaltbreite zunimmt, um dann wieder abzufallen. Diese Abhängigkeit wird zur Zeit noch untersucht. Die folgenden Ergebnisse beziehen sich alle auf Versuche mit unveränderter Spaltbreite. Außer von der Spaltbreite hängt das Konzentrationsverhältnis auch von der Ausgangskonzentration ab. Bei festgehaltener Trennzeit und festgehaltener Temperaturdifferenz steigt das hier als Trennverhältnis bezeichnete Verhältnis C_u/C_0 für kleine Konzentrationen annähernd mit der

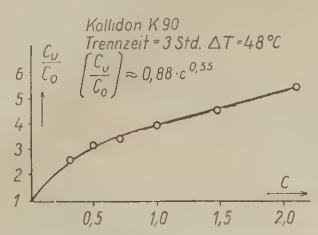


Abb. 2. Abhängigkeit des Trennverhältnisses von der Konzentration

Wurzel aus der Konzentration. Bei höheren Konzentrationen wird der Zusammenhang annähernd linear (Abb. 2). Der Einfluß der Temperaturdifferenz und ihrer absoluten Höhe wird zur Zeit noch untersucht. Anscheinend trifft die von Gleichung (5) angegebene quadratische Abhängigkeit bei höheren Temperaturdifferenzen nicht mehr zu.

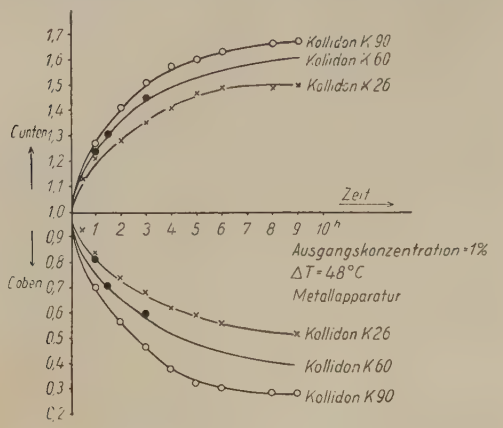


Abb. 3. Entmischungskurven von Kollidon in Abhängigkeit von der Zeit

In Abb. 3 ist die Abhängigkeit des Trennverhältnisses von der Zeit für verschiedene mittlere Molgewichte angegeben. Das Trennverhältnis wächst mit der Zeit und mit dem Molgewicht. Konstruiert man aus Abb. 3 die Kurven für $\gamma = \frac{C_u}{C_0} - 1$ in Abhängigkeit von der Zeit, so erhält man Abb. 4. Man sieht, daß der von Gleichung [5] für den Anfang geforderte lineare Zusammenhang gut bestätigt wird. Die Tatsache, daß die drei Geraden sich nicht im Nullpunkt schneiden, kann vielleicht so erklärt werden, daß in der ersten Zeit gewisse Anlaufvorgänge sich abspielen, für die der lineare Zusammenhang nicht gilt.

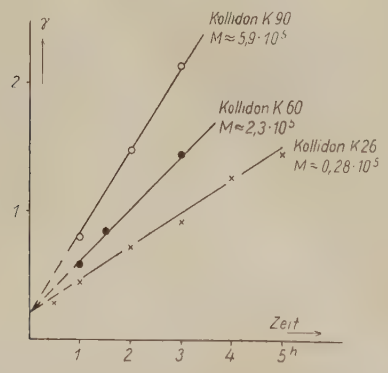


Abb. 4. $\gamma = \left(\frac{C_u}{C_0} - 1\right)$ als Funktion der Trennzeit

Berechnet man aus den Abmessungen der Apparatur und den übrigen Meßdaten die Soretkoeffizienten D'/D, so erhält man die in Tabelle 1 angegebenen Werte. Tab. 1 enthält außerdem, nach der von Scholtan angegebenen Formel berechnet, die isothermen Diffusionskoeffizienten und die mit deren Hilfe berechneten Thermodiffusionskoeffizienten. Zum Vergleich ist ein von Alexander (7) gemessener Wert für Kaliumchlorid angeführt.

Tabelle 1

Soretkoeffizient und Diffusionskoeffizient von Kollidon verschiedenen Molgewichts

Kollidon	$\bar{M} \cdot 10^{-5}$ (Scholtan)	s-Grad^{-1}	$D_{\text{Scholt.}}$ $\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$	D' $\frac{\text{cm}^2}{\text{sec Grad}}$
K 26	0,28	$13 \cdot 10^{-3}$	$6{,}0 \cdot 10^{-7}$	$7{,}8 \cdot 10^{-9}$
K 60	2,3	21	2,8	5,9
K 90	5,9	32	1,3	4,1
Kaliumchlorid (0,05 n = 0,4%)	—	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2{,}4 \cdot 10^{-8}$

Man erkennt, daß die Soretkoeffizienten für Hochmolekulare, jedenfalls für Kollidon, etwa eine Größenordnung über den für Niedermolekulare vergleichbarer Konzentration liegen. Die Genauigkeit der absoluten Zahlenangaben ist allerdings beschränkt. Abgesehen davon, daß die Formel von Scholtan zur Berechnung von D für 20° C gilt und auf die mittlere Temperatur von 40° C übertragen wird, so ist vor allem zu berücksichtigen, daß auch die Größen β, ϱ und η nur für diese Temperatur eingesetzt werden. Der dadurch verursachte Fehler in s ist schwer abzuschätzen. Es läßt sich aus Tab. 1 aber erkennen, daß D' ebenso wie D mit wachsendem Molgewicht abnimmt, aber wesentlich weniger als D, so daß s insgesamt mit wachsendem Molgewicht zunimmt. Trägt man s über dem Molgewicht auf, so erhält man Abb. 5. Danach nimmt der Soretkoeffizient linear mit dem mittleren Molgewicht zu. Es wäre verfrüht, diese Beziehung als streng quantitativ gültig anzusehen, einmal wegen der Unsicher-

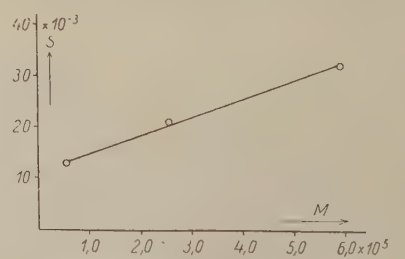


Abb. 5. Soret-Koeffizient in Abhängigkeit vom Molgewicht

heit im Absolutbetrag und vor allem deshalb, weil die untersuchten Proben unfraktionierte Produkte sind, deren Molgewicht sich nach Gleichung [6] nur in erster Näherung berechnen läßt.

Immerhin erscheint es sinnvoll, die Beziehung zwischen s und $\overline{M}$ genauer zu verfolgen, um ein neues Hilfsmittel zur Feststellung des relativen Molgewichts von Hochpolymeren zu erhalten, das sich in manchen Fällen vielleicht besonders gut anwenden läßt. Es ist zu vermuten, daß für s das Gewichtsmittel maßgebend ist. Vergleiche unserer Methode mit der Lichtstreuungsmethode sind angelaufen, ebenso wie genauere Untersuchungen an fraktionierten Produkten.

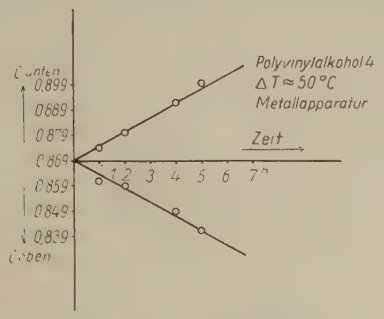


Abb. 6. Entmischung von Polyvinylalkohol in Wasser

Dieser Trenneffekt durch Thermodiffusion hängt aber nicht allein von den bisher genannten Faktoren ab. Sicherlich spielt auch die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff eine erhebliche Rolle. Wir schließen dies aus Messungen an einem Polyvinylalkohol, dessen Molgewicht annähernd dem des Kollidons K 26 gleich ist. Der Konzentrationsverlauf für eine 0,87%ige Lösung bei einer Temperaturdifferenz von 50° C ist in Abb. 6 wiedergegeben. Ein Vergleich mit Abb. 3 zeigt, daß hier die Entmischung wesentlich langsamer und in viel geringerem Ausmaß erfolgt als bei einem vergleichbaren Kollidon. Es ist zu erwarten, daß nicht nur die Natur des Polymeren, sondern bei gleichen Polymeren auch das Lösungsmittel von großem Einfluß auf den Thermodiffusionseffekt ist. Die Abhängigkeit des Soretkoeffizienten s vom Molgewicht bringt es mit sich, daß bei der Thermodiffusion von Hochpolymeren nicht nur eine Verschiebung der Konzentration, sondern auch der Molgewichtsverteilung stattfindet. Demgemäß verändern sich die $Z\eta$-Werte in der oberen und unteren Kammer gegenüber dem der Ausgangslösung (5).

Es ist also grundsätzlich möglich, mit Hilfe der Thermodiffusion eine Fraktionierung zu erreichen. Diese Überlegungen bildeten übrigens den Ausgangspunkt für unsere Untersuchungen (8). Unseren ersten Versuch in dieser Richtung zeigt Abb. 7. Man erkennt,

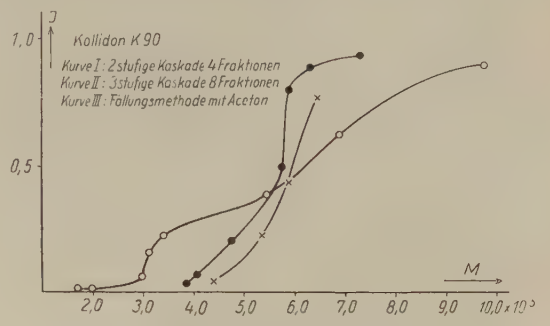


Abb. 7. Fraktionierung von Kollidon K 90

daß die hier angewandte einfache Methode der Fraktionsunterteilung eine zu große Einheitlichkeit der Ausgangssubstanz vortäuscht. Es ist zu erwarten, daß bei entsprechend abgeänderter Methodik eine bessere Annäherung an die nach dem Fällungsverfahren ermittelte Kurve erhalten wird.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Zusammenfassung

Die Thermodiffusion von wasserlöslichen makromolekularen Stoffen, insbesondere von Polyvinylpyrrolidon, wurde mit Hilfe der Trennrohrmethode untersucht. Die auftretenden Konzentrationsverschiebungen hängen von der Gewichtskonzentration, von der Temperaturdifferenz und von der Zeit ab. Aus der Konzentrationsverschiebung kann der Soretkoeffizient berechnet werden. Dieser hängt ab vom mittleren Molgewicht und liegt für 1%ige Lösungen des PVP etwa eine Größenordnung über den Soretkoeffizienten niedermolekularer Salze vergleichbarer Konzentration. Die Abhängigkeit der Soretkoeffizienten vom Molgewicht bietet eine neue Möglichkeit zur Bestimmung des Molgewichts in einer polymerhomologen Reihe und zur Fraktionierung makromolekularer Substanzen.

Schrifttum

1) a) Eilert, A., Z. anorg. allgem. Chemie **88**, 1 (1914); b) Wereide, Th., Ann. Chim. Physique (9), **2**, 67 (1924); c) Chipman, J., J. Am. Chem. Soc. **48**, 2577 (1926); d) Tanner, C., Trans. Faraday Soc. **23**, 75 (1927).

2) a) Wirtz, K., Naturwiss. **27**, 110; 369 (1939); b) Hiby, J. W. und K. Wirtz, Physik. Z. **41**, 77 (1940); c) Korsching, H. und K. Wirtz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **73**, 249 (1940).

3) a) de Groot, S. R., Thesis (Amsterdam 1945); b) de Groot, S. R., C. J. Gorter und W. Hoogenstraaten, Physica **10**, 81 (1943); c) v. Velden, P. F., H. G. P. van der Voort und C. J. Corter, Physica **12**, 151 (1946).

4) a) Prigogine, J., L. de Brouckere und R. Amand, Physica **16**, 572, 851 (1950); b) Thomaes, G., Physica **17**, 885 (1951); c) Prigogine, J., L. de Brouckere und R. Buess, Physica **18**, 915 (1952).

5) Langhammer, G. und K. Quitzsch, Makromol. Chem **17**, 74 (1956).
6) Scholtan, W., Makromol. Chem. **7**, 209 (1951).
7) Alexander, K. F., Z. physik. Chem. **203**, 181; 357 (1954).
8) Langhammer, G., Naturwiss. **41**, 552 (1954).

Diskussion

W. Meskat (Leverkusen): Grundsätzlich ist es gleichgültig, welche Teilchen wandern, um den Effekt zu erklären. Es ist jedoch naheliegend, der Auffassung von Manegold zuzustimmen und weiter anzunehmen, daß nicht nur das Wasser wandert, sondern auch die niedermolekularen Teilchen, um die Fraktionierung zu erklären. Das merkwürdige Phänomen der Abhängigkeit von der Spaltweite mit dem ausgesprochenen Maximum dürfte auf die Nichteinhaltung des Temperaturgefälles bei sehr kleinen Spaltweiten zurückzuführen sein.

E. Manegold (Höxter i. W.): Können die Konzentrationsänderungen der gelösten Stoffe nicht durch eine Thermodiffusion des Lösungsmittels bedingt sein?

F. Horst Müller (Marburg/L.): Der Diffusionsweg, der zurückgelegt werden muß, entspricht ja doch nur der Spaltbreite und nicht, wie Herr Manegold eben sagte, der Spaltlänge. Ist es also wirklich so unwahrscheinlich hinsichtlich der Zeit im Vergleich zum Diffusionskoeffizienten?

Schlußwort:

G. Langhammer (Leipzig): Die der Auswertung der Messungen zugrunde gelegte Theorie von de Groot ist rein phänomenologischer Art. Die kinetische Deutung der Erscheinung kann in verschiedener Weise vorgenommen werden, wie dies auch Herr Meskat bemerkt. So wie es auch bei der isothermen Diffusion in einem binären System nur einen phänomenologischen Diffusionskoeffizienten gibt, der die relative Bewegung beider Komponenten beschreibt, so ist der hier berechnete Thermodiffusionskoeffizient D' ein solcher phänomenologischer Koeffizient. Insofern kann vom Thermodiffusionskoeffizienten des Kollidons schlechthin gesprochen werden.

Es ist durchaus möglich, daß die von Herrn Manegold genannte kinetische Deutung zutrifft, besonders in dem Fall anderer Systeme (z. B. Polystyrol in Toluol), die wir zur Zeit noch untersuchen. Doch kann diese Deutung nicht deswegen als richtig bezeichnet werden, weil es ausgeschlossen sei, daß Makromoleküle infolge ihrer geringen Diffusionsgeschwindigkeit im Verlaufe der Versuchszeit nicht über entsprechend große Strecken wandern können. Wie Herr Müller bereits betonte, ist es durchaus möglich, daß Makromoleküle im Verlauf von einigen Stunden einen Weg von einigen Zehntelmillimetern (Spaltweite) zurücklegen. Die Spaltweite stellt sogar nur eine obere Grenze für den Diffusionsweg dar. Man kann sich die Strömungsverhältnisse im Trennspalt stark vereinfacht so vorstellen, daß an der kalten Wand eine Flüssigkeitsschicht nach unten, an der warmen Wand nach oben gleitet. Das einzelne Makromolekül muß also nur einen Weg zurücklegen, der noch wesentlich kleiner ist als die Spaltweite, um aus einer Schicht in die andere zu treten und so entweder nach oben oder nach unten mitgeführt zu werden. Die theoretische Behandlung müßte dann eher einer kontinuierlichen Gegenstromverteilung zwischen zwei flüssigen Phasen entsprechen.

Die Abhängigkeit der Trenneffekte von der Spaltweite folgt schon aus der phänomenologischen Theorie und steht nicht im Zusammenhang mit einer Störung des Temperaturgradienten. Es hätte vielleicht stärker betont werden müssen, daß in Gleichung [5] die Abhängigkeit der Entmischung von der 3. Potenz der Spaltweite nur bis zu einer experimentell festzulegenden Grenze der Spaltweite gilt.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt am Main

Denaturierung der Proteine [1])

Von J. Stauff

(Eingegangen am 21. Dezember 1955)

Unter Denaturierung von Proteinen wird gemeinhin jede Veränderung der Konfiguration des nativen Proteins verstanden, die nicht mit einer Lösung und Verknüpfung von Hauptvalenzbindungen verbunden ist. Diese durch die verschiedenartigsten physikalischen und chemischen Einwirkungen hervorgebrachten Veränderungen sind im allgemeinen irreversibel, doch ist auch eine Anzahl von Fällen bekannt, bei denen reversible Denaturierungen beobachtet worden sind [Trypsin (1), Chymotrypsinogen (2), Fe(III)Hämoglobin (3), Trypsin-Inhibitor der Sojabohne (4)].

[1]) Autorreferat des auf der Tagung der Kolloid-Ges. in Bad Oeynhausen am 21. 10. 1955 gehaltenen Vortrags.

Bei der Untersuchung der reversiblen thermischen Denaturierung des Chymotrypsinogens mit Hilfe von Lichtstreuungsmessungen (5) wurde gefunden, daß die Reversibilität weitgehend von den Bedingungen der Lösung, wie Ionenstärke, p_H und Konzentration, abhängt. Es wurde daher versucht, ob auch bei anderen Proteinen, deren Denaturierung durch Hitze als irreversibel angesehen wurde, Bedingungen zu finden sind, bei denen reversible Veränderungen auftreten. Beim β-Lactoglobulin und Serumalbumin schien dies nach Messungen der Lichtstreuung und der optischen Drehung der Fall zu sein. Bereits von Eisenberg und Schwert (2) wurden beim Chymotrypsinogen irreversible Veränderungen beobachtet,

wenn dies längere Zeit erhitzt wurde. Dies brachte sie auf den Gedanken, daß möglicherweise das reversibel denaturierte Protein eine Vorstufe der irreversiblen Veränderungen sein könnte, obwohl die andere Möglichkeit, nämlich das Eintreten irreversibler Veränderung, direkt am nativen Protein nicht ausgeschlossen werden konnte. Entsprechend dem Schema

$P_n \rightleftarrows P_n^*$ (P_n: Natives Protein
1 ↘ ↙ 2 P_n^*: Reversibel denaturiertes Protein
P_x P_x: Irrevers. denaturiertes Protein)

könnte der irreversible Schritt auf dem Weg 1 oder 2 vor sich gehen.

Nach der Hypothese von Wu (6) soll die eigentliche Denaturierung in einer Entfaltung der im nativen Zustand gefalteten Peptidketten bestehen, der sich eine Zusammenlagerung der Ketten anschließt, die schließlich zur Koagulation führt. Der reversible Schritt könnte danach in der Entfaltung, der irreversible in der Zusammenlagerung gesucht werden. Durch die bisher vorgenommenen Lichtstreuungsmessungen läßt sich aber nicht eindeutig entscheiden, ob tatsächlich eine Entfaltung eintritt; eine intramolekulare Quellung und Auflockerung des Proteins scheint größere Wahrscheinlichkeit zu besitzen. Diese Ansicht wurde zuerst von Doty und Katz (7) auf Grund von Untersuchungen der Harnstoffdenaturierung von Rinderserumalbumin geäußert. Wir vermuten daher, daß die Faltung durch SS-Brücken aufrechterhalten wird, während die allgemeine Konfiguration der Peptidkette verändert wird. Das Auftreten anisodimensionaler Partikel bei den irreversiblen Schritten konnte von Joly und Barbu (8) mit großer Sicherheit auf Aggregationen zurückgeführt werden.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten sehr vieler irreversibler Denaturierungen gehorchen einem Gesetz 1. Ordnung. Dies führt man vielfach darauf zurück, daß die Entfaltung oder besser Auflockerung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sei. Reversibler und geschwindigkeitsbestimmender Schritt könnten dann aber nicht identisch sein, da die Geschwindigkeitskonstanten der ersteren sehr viel größer als die der letzteren sind. Wenn die irreversible Denaturierung jedoch einem Gesetz 1. Ordnung gehorcht, sind die bisherigen Anschauungen, insbesondere die Annahme einer Koagulation, nicht leicht verständlich.

Insbesondere die Untersuchung der Kinetik der Denaturierung des β-Lactoglobulins (9) führte zu Deutungsschwierigkeiten mit der Koagulationstheorie. Hier treten vier deutlich unterscheidbare zeitliche Perioden der Zustandsänderungen auf, die zum Teil verschiedenen Geschwindigkeitsgesetzen gehorchten. Bei anderen Proteinen wurde dies von Nakagewa, Kaminaga und Araya (10) und von M. Watson (11) festgestellt. Ebenfalls unverständlich war der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur. Beim β-Lactoglobulin, Rinderserumalbumin und Chymotrypsinogen nahm die Geschwindigkeit der Aggregation bis zu Temperaturen zwischen 80–90° C zu, um dann wieder abzunehmen, beim Chymotrypsinogen wurde die Geschwindigkeit sogar negativ, m. a. W. hier trat Desaggregation ein.

Bei der Suche nach einer Erklärung kam die Beobachtung zu Hilfe, daß die Denaturierung des β-Lactoglobulins durch oberflächendenaturiertes Protein regelrecht ausgelöst werden konnte. Der gleiche Effekt konnte aber durch den Zusatz geringer Mengen Cystein erzielt werden, das in bestimmten Stadien eine fast augenblicklich verlaufende Aggregation verursacht. Ähnliche Wirkungen wurden durch KCN, Na_2SO_3 und Na-Thioglykolat hervorgerufen.

Von Hospelhorn, Cross und Jensen (12) wurde wegen der Hemmung des langsamen Schrittes bei der Harnstoffdenaturierung des Albumins durch Silberionen und Jodacetamid der Gedanke ausgesprochen, daß hier eine Reaktion zwischen SH-Gruppen und intramolekularen SS-Gruppen auftritt. Dies ließ vermuten, daß auch in den von uns untersuchten Systemen eine solche Reaktion vor sich geht, was dadurch erhärtet werden konnte, daß die irreversible Aggregation aller von uns untersuchten Proteine durch Jodacetat, Jodacetamid, Perjodat, Hg-Salze und Formaldehyd mehr oder weniger vollständig gehemmt werden konnte. Eine Erklärung ergäbe die Annahme einer Reaktion von der Form:

$$P_1\begin{matrix}S\\|\\S\end{matrix} + HSP_2 \rightarrow HSP_1SSP_2$$

(P = Protein)

Die SH-Gruppe verschwindet bei einem Aggregationsschritt nicht und kann weiterreagieren, so daß das Anzeichen einer echten Kettenreaktion gegeben wäre. Daß immer nur dann Aggregation einsetzt, wenn auf irgendeine Weise SH-Gruppen am Protein freigemacht werden, und daß die Aggregation behindert wird, wenn SH-Gruppen blockierende oder oxydierende Reagentien zugesetzt werden, stimmt mit dieser Annahme überein.

Die Frage nach der Startreaktion ist noch nicht eindeutig zu beantworten. Im nativen Zustand maskierte SH-Gruppen mögen bei der Auflockerung des Proteingefüges freigemacht werden, dies spielt möglicherweise bei der Harnstoff-Denaturierung bei niedrigen Temperaturen die Hauptrolle. Bei der thermischen Denaturierung muß aber nach Schöberl (13) mit einer hydrolytischen Lösung der SS-Bindung gerechnet werden. Hierbei bildet sich eine SH- und eine SOH-Gruppe; letztere ist wahrscheinlich sehr wenig beständig und kann je nach den äußeren Bedingungen auf verschiedene Weise weiterreagieren. So könnten hieraus Sulfin- und Sulfonsäuregruppen im neutralen und alkalischen Gebiet, aber auch unter Abspaltung von H_2S CHO-Gruppen entstehen [Schöberl (13); – Bildung von $=CH=CH_2$-Gruppen unter weiterer Abspaltung von H_2O ist ebenfalls möglich].

Im p_H-Gebiet oberhalb des isoelektrischen Punktes wird die irreversible Aggregation von β-Lactoglobulin, Rinderserumalbumin und Chymotrypsinogen durch Jodacetat nicht völlig unterdrückt, besonders dann, wenn das hemmende Jodacetat erst nach begonnener Reaktion zugesetzt wird. Eine vollständige Hemmung gelingt aber, wenn von vornherein außer dem Jodacetat noch ein Amin oder auch eine Aminosäure (z. B. Glycin) zugesetzt wird; eine zusätzliche, aber nicht vollständige Hemmung wird beobachtet, wenn nach begonnener Reaktion außer Jodacetat noch Glycin zugesetzt wird.

Diese Beobachtungen machen die SS-Gruppen-Hydrolyse als Startreaktion wahrscheinlich; daß die aus der Folgereaktion der hierbei entstehenden Sulfensäure gebildeten Aldehyde ebenfalls zur Bildung von Aggregaten beitragen, könnte die Hemmung durch Amine erklären.

Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit oberhalb 90° C kann darauf beruhen, daß bei diesen Temperaturen auch intermolekulare SS-Brücken durch Hydrolyse gelöst werden, hiermit steht auch die Wiederauflösung des bei niederer Temperatur aggregierten Chymotrypsinogens in Einklang. Reaktion zwischen RSH, intra- und intermolekularen SS-Bindungen könnte zu einem Gleichgewichtszustand führen; die in diesem Gebiet auftretende 3. Ordnung der Geschwindigkeitsgleichung kann durch Reaktion der CHO-Gruppe mit 2 NH_2 oder 2 SH-Gruppen bedingt sein.

Quantitative Aussagen, genauere Reaktionsmechanismen, energetische Betrachtungen, sowie die genauere Angabe über die Rolle der Wasserstoffionen, der Ionenstärke usw. werden besser bis zur weiteren Aufklärung der Verhältnisse verschoben.

Die entwickelten Anschauungen sollen darlegen, daß die Auffassung von mehreren Stufen der Proteindenaturierung sicher richtig ist. Ob der wahrscheinlich bei vielen Proteinen unter geeigneten Bedingungen anzutreffende reversible Schritt in einer Entfaltung oder nur einer Quellung oder Auflockerung der gefalteten Peptidketten besteht, ist noch nicht einwandfrei zu entscheiden. Wahrscheinlich ist aber, daß der reversible Schritt eine Vorbedingung für sich anschließende irreversible Veränderungen ist, von denen die Aufspaltung intramolekularer SS-Brükken und Neubildung solcher Bindungen zwischen verschiedenen Protein-Molekülen unter Bildung regelrechter Polymerisate eine ausschlaggebende Rolle spielen dürfte.

Schrifttum

1) Northrop, J. H., J. Gen. Physiol. **16**, 323 (1932).
2) Eisenberg, M. A. und G. W. Schwert, J. Gen. Physiol. **34**, 583 (1951).
3) Zaiser, E. M. und J. Steinhardt, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2866 (1954).
4) Kunitz, A., J. Gen. Physiol. **32**, 241 (1948).
5) Ühlein, E. und J. Stauff, Kolloid-Z. **142**, 150 (1955).
6) Wu, H., Chinese J. Physiol. **5**, 321 (1931).
7) Doty, P. und S. Katz, zitiert von P. Doty und J. T. Edsall, Advances in Protein Chemistry **6**, 35 (New York 1951); S. Katz, Ph. D. Thesis (Harvard University 1950).
8) Joly, M. und E. Barbu, Disc. Faraday Soc. **13**, 77 (1953).
9) Stauff, J. und E. Ühlein, Kolloid-Z. **143**, 1 (1955).
10) Nakagewa, S., T. Kaminaga und S. Araya, J. Biochem. (Japan) **41**, 371 (1954).
11) Watson, M. T., Ph. D. Dissertation (Princeton Univ. 1949).
12) Hospelhorn, V. D., B. Cross und E. V. Jensen, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2867 (1954).
13) Schöberl, A. und H. Eck, Ann. Chem. **522**, 97 (1936).

Diskussion

K. Götz (Hilden/Rhld.): Bei eigenen Arbeiten über den Paul Ehrlichschen Mäuseascitestumor konnte ich feststellen, daß die Transplantierbarkeit an aldehydische Gruppen (Nachweis mit Schiffschem Aldehydreagenz: Violettrotfärbung) geknüpft ist. Mit einer Kombination Phosphorsäuretri-dimethylamid sec. Natriumphosphat-Alkohol konnte die Aldehydreaktion beseitigt werden. Damit war die Transplantierbarkeit verschwunden.

Phosphorsäuretridimethylamid allein koaguliert unter Erhalt der Aldehydreaktion.

Aus dem gleichen Verlauf konnte die Vermutung abgeleitet werden, daß das Asciteswachstum eine Denaturierung der Proteine darstellen könnte.

A. Dobry-Duclaux (Paris, Frankreich): Haben Sie das Verhältnis der Intensitäten bei einem oder mehreren Winkelpaaren gemessen?

Ich möchte betonen, daß die Interpretation der Lichtstreumessungen mit großer Unsicherheit verbunden ist. Sie nehmen an, daß in sehr verdünnten Lösungen eine Assoziation der Moleküle stattfindet, weil der Dissymmetriefaktor und gleichzeitig die Streuintensität mit der Verdünnung wachsen. Dieses Ergebnis kann man aber auch einer anderen Ursache zuschreiben:

Es ist bekannt, daß bei den ionisierten Kolloiden die Streuintensität I/c von dem Ionisationsgrad abhängig ist. Die gegenseitigen elektrostatischen Abstoßkräfte zwischen den gleichgeladenen Partikeln verursachen in nicht all zu verdünnten Lösungen eine viel regelmäßigere Anordnung der Partikeln in der Lösung als bei Abwesenheit dieser Kräfte. Vermindert man die Wirkung der Abstoßkräfte durch Verdünnen, so steigt I/c. Öfters entknäulen sich gleichzeitig die fadenförmigen Partikel und der Dissymmetriefaktor steigt an. Dies Verhalten ist besonders leicht am kolloidalen Thoriumhydroxyd zu verfolgen. Die Partikel des kolloiden Thoriumhydroxydes sind direkt im Elektronenmikroskop sichtbar. In sehr verdünnten Lösungen sind sie fadenförmig, knäulen sich aber progressiv mit der Konzentration zu kugelförmigen Partikeln. Der Dissymmetriefaktor und I/c fallen dabei ab. Eine analoge Erklärung kann man auch auf Ihre Beobachtungen anwenden, mit dem Unterschied, daß im Falle des Lactoglobulins die Entknäulung nur begrenzt, ohne Formänderung, wäre.

Ich möchte bemerken, daß die gleichzeitige Vergrößerung des Dissymmetriefaktors und der Streuintensität I/c bei der Verdünnung der Lactoglobulinlösungen schon vor ein paar Jahren von Guinand und Tonnelet beobachtet wurde. Diese Forscher haben aber auf die Schlußfolgerung verzichtet, weil sie nicht eindeutig ist.

Eine andere Unsicherheit der quantitativen Auswertung kommt von der eventuellen Anisotropie der gelösten Moleküle her. Die Theorie für Lösungen anisotroper Stäbchen wurde von Horn und Benoit gegeben, wobei verschiedene Polarisierbarkeit in der Richtung der Länge des Stäbchens und in derjenigen senkrecht dazu angenommen wurde. Die Streuintensität hängt von dieser Anisotropie ab. Wenn man die Lactoglobulinmolekel als spiralförmig eingerolltes Kettenmolekül auffaßt, das noch hinzu geknäult ist, wissen wir nicht, a priori, ob dieses Molekül eine Anisotropie besitzt. Diese muß scheinbar gleich Null oder jedenfalls sehr klein sein, denn die Molekulargewichte des Lactoglobulins, berechnet aus den optischen und osmotischen Daten, stimmen überein. Aber die Anisotropie kann bei einer leichten Denaturierung anwachsen, ohne daß wir dabei die Änderung seines Beitrages zu der Streuintensität abschätzen können.

M. Joly (Paris, Frankreich): Les résultats exposés par le Professeur Stauff montrent bien l'étroite corrélation qui existe entre les prosessus de dénaturation et d'agrégation des protéines globulaires. A l'appui de ce point de vue, on peut rapeller certains faits. La dénaturation est souvent caracterisée par une modification du spectre infrarouge à laquelle on associe le passage d'une partie plus ou moins étendue des chaines polypeptidiques de la forme α à la forme β, sans que toutefrois la nature exacte de ces formes de chaines soit établie de façon certaine. Or, on n'observe jamais les bandes caractéristiques de la forme β au cours de la dénaturation si les conditions de p_H empêchent toute agrégation. D'autre part, le premier state de la dénaturation apparait comme un processus d'activation. On est donc conduit à admettre que la forme β correspond à un état activé de la molécule de proteine en voie de dénaturation et que cet état est „fixé" par l'agrégation des molécules qui se trouvent alors dans un état métastable. En absence d'agrégation, cette configuration moléculaire transitoire peut, selon les conditions, revenir réversiblement à l'état initial de la proteine native, ou plus fréquemment évoluer vers un état stable de proteine dénaturée mais non agrégée et ne donnant pas le spectre β. On constate une fois de plus le manque de signification précise du mot dénaturation.

H. E. Schultze (Marburg/L.): Ist schon der Einfluß geringer Mengen von Schwermetallen neben dem des Luft-Sauerstoff untersucht worden?

Schlußwort: J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Zu Schultze: Der Schwermetalleinfluß ist noch nicht untersucht worden.

Zu Dobry: Es sind keine Winkel-, sondern Wellenlängenabhängigkeiten gemessen worden. Bei der Denaturierung des β-Lactoglobulins nimmt der Dissymmetriefaktor in einer bestimmten Phase trotz Zunahme der Streuintensität zu, was wir bisher nicht erklären konnten, da er unter diesen Umständen theoretisch nur abnehmen dürfte.

(Schriftlich mitgeteilt):

Der Einfluß der Anisotropie der streuenden Teilchen dürfte bei unseren Messungen ohne Einfluß sein, da die Dimensionen der Teilchen im entscheidenden Stadium der Reaktion wesentlich kleiner als die der verwendeten Lichtwellenlängen sind. – Die Ausführungen von Dobry-Duclaux, die sich auf die Interpretation der Lichtstreuungsmessungen beziehen, dürften wohl auf einem Mißverständnis beruhen, da die vorgetragenen Ergebnisse nicht den Einfluß der Verdünnung auf die Lichtstreuung von Proteinen sondern die zeitliche Änderung der Lichtstreuung bei konstanter Konzentration und hoher konstanter Ionenstärke durch Temperaturerhöhung zum Gegenstand haben.

Die angeführte Arbeit von Guinand und Tonnelat behandelt die Abhängigkeit der Lichtstreuung von Proteinlösungen von der Konzentration; dieses Problem stand überhaupt nicht zur Diskussion.

Aus den Behringwerken, Marburg a. d. Lahn

Über die Lichtzerstreuung bei Gamma-Globulinen

Von K. Heide

Mit 3 Abbildungen in 6 Einzeldarstellungen und 3 Tabellen

(Eingegangen am 25. November 1955)

Die Lichtzerstreuung von Kolloiden ist in neuerer Zeit immer mehr zur Bestimmung von Molekulargewichten, zur Bestimmung von Größe und Gestalt und zur Verfolgung kinetischer Vorgänge herangezogen worden. Auch auf dem Gebiet der Eiweiß-Chemie hat sich diese Methode bewährt[1]).

Von den Plasmaproteinen ist das Albumin am häufigsten untersucht worden. Bestimmungen des Molekulargewichts mit Hilfe der Lichtzerstreuung sind außerdem noch von β_1-metallbindendem Globulin (6) und vom Fibrinogen (7) bekannt. Kürzlich ist eine Arbeit aus unserem Laboratorium von Schönenberger in der Z. Naturforschg. erschienen, die eine Reihe weiterer, zum Teil bekannter, zum Teil von uns neu hergestellter Plasmaproteine behandelt, darunter auch das Gamma-Globulin (8).

Das Gamma-Globulin ist die bei der elektrophoretischen Auftrennung bei $p_H = 8{,}6$ am langsamsten wandernde Komponente des Serums; das des menschlichen Serums enthält eine Vielzahl von Antikörpern.

Außer der von Schönenberger angeführten Molekulargewichtsbestimmung liegen jedoch über das Gamma-Globulin in der Literatur so gut wie gar keine Lichtstreuungsmessungen vor. Es findet sich lediglich in der Zusammenfassung von Doty und Edsall (1) eine unveröffentlichte Mitteilung von Lontie und Morrison, wonach sie für ein Pseudo-Human-Gamma-Globulin ein Molekulargewicht von über 200000 gefunden hatten. Diesem Befund stehen eine Reihe, allerdings mit anderen Methoden ermittelte Molekulargewichte gegenüber.

So fanden:

Kabat (9) mit Hilfe der UZ und der Diffusionskonstanten	176000
Oncley, Scatchard und Brown (10) auf osmot. Wege	156000
Cann (11) mit Hilfe der UZ und der Diffusionskonstanten	162000
Kratky und Mitarb. (12) mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung	162000
und in einer erst kürzlich erschienenen Arbeit (13)	157000

[1]) Zusammenfassende Darstellungen bei Doty und Edsall (1), Stuart (2), Edsall und Dandliker (3), Edsall (4) und bei Bücher (5).

Das Gamma-Globulin ist ein Sphäroprotein. Oncley und Mitarb. (10) betrachten das Molekül als Rotationsellipsoid mit einem Achsenverhältnis von 235:44 Å. Kratky (13) nimmt einen langgestreckten, elliptischen Zylinder mit den Achsen $a = 18{,}8$ Å, $b = 56{,}4$ Å und $h = 231$ Å an.

Von uns mit Hilfe der Lichtzerstreuung durchgeführte Molekulargewichtsbestimmungen an Human- und Rinder-Gamma-Globulinpräparaten ergaben ebenfalls wesentlich höhere Werte als die oben angeführten. Es war nun zu klären, worin diese Unterschiede begründet sind, ob es überhaupt möglich ist, das Molekulargewicht von Gamma-Globulinen exakt zu bestimmen, ob man diese Befunde zur Charakterisierung des Reinheitsgrades verwenden und so vielleicht die zeitraubende Untersuchung in der Ultrazentrifuge umgehen kann. Vielleicht ließen sich bei den Gamma-Globulinen auch Aggregationen erkennen, wie das Halwer und Mitarb. (14) für das Albumin gezeigt haben.

Wir benutzten für unsere Untersuchungen das Brice-Phönix Light-Scattering Photometer der Fa. Phönix Precision Instrument Co. (15). Die spezifischen Brechungsinkremente bestimmten wir mit dem Differential-Refraktometer nach Brice (16).

Die Human- und Rinder-Gamma-Globuline wurden aus wäßrigem Milieu nach einem kombinierten Verfahren (17) mit Ammonsulfatfällung, Dialysenfällung bei $p_H = 5{,}0$ und Adsorption an Aluminiumhydroxyd-Gel dargestellt. Man bekommt auf diese Weise Präparate mit elektrophoretischen Reinheiten von über 95%.

Die einwandfreie Klärung der Gamma-Globulinlösungen vor Bestimmung der Lichtzerstreuung bereitet besondere Schwierigkeiten infolge der geringen Lösungsstabilität des Gamma-Globulins. Läßt man z. B. eine solche Lösung durch einen Glastrichter laufen, so bilden sich an der rauhen Auslaufspitze des Trichters unlösliche Flöckchen. Es ist auch unmöglich, eine solche Lösung mit Hilfe einer Glasfritte klären zu wollen, sie trübt sich sofort infolge Oberflächendenaturierung. Schon beim Verdünnen einer Gamma-Globulinlösung mit reinem Lösungsmittel beobachtet man oft diese Flockenbildung und man kann daher diese Lösungen nur in eine trockene Meßküvette einfüllen. Die einzige Möglichkeit, die Lösungen zu klären, besteht im Zentrifugieren.

Zur Bestimmung der Molekulargewichte wurde das Verhältnis der Galvanometerausschläge bei 90° und bei 0° mit dem Filterfaktor und einer Apparatekonstanten multipliziert. Man erhält so den Trübwert τ.

Nach Debye (18) gilt für Teilchen, die kleiner sind als $^1/_{10}$ der Wellenlänge des verwendeten Lichtes, die Beziehung

$$\lim_{c \to 0} \frac{H \cdot c}{\tau} = \frac{1}{M} \cdot \qquad [1]$$

c bedeutet hier die Eiweißkonzentration in Gramm/ccm, die spektrophotometrisch auf Grund der Extinktion bei 280 mμ mit dem Zeiß-Opton-Gerät bestimmt wurde. $E^{1\%}_{1\,cm} = 13{,}8$ (8)

$$H = \frac{32}{3}\pi^3 n_0^2 \left(\frac{n - n_0}{c}\right)^2 \frac{1}{N_L \cdot \lambda^4} = 10{,}4 \times 10^{-6}, \quad [2]$$

wobei n_0 = Brechungsindex des Lösungsmittels, n = Brechungsindex der Eiweißlösung, N_L = Loschmidtsche Zahl und λ = Wellenlänge des verwendeten Lichtes im Vakuum ist. Den Messungen lag die Wellenlänge 436 mμ zugrunde.

Die aus der Anisotropie der Teilchen resultierende Depolarisation wurde wegen ihres nur geringen Einflusses, der noch innerhalb der Fehlerbreite von $\pm$ 5% liegt, vernachlässigt. Die durch innermolekulare Interferenzen bedingte Unsymmetrie-Korrektur wurde ebenfalls unberücksichtigt gelassen; denn das Gamma-Globulinmolekül ist mit seiner Länge von 235 Å (10) kleiner als $^1/_{10}$ der Wellenlänge des verwendeten Lichtes von 436 mμ.

Bei weniger reinen Gamma-Globulin-Präparaten haben wir diese Unsymmetriekorrektur auch nicht berücksichtigt. Es wurde aber jeweils bemerkt, daß es sich um scheinbare Molekulargewichte handelt.

Man bestimmt nun für eine Reihe von Konzentrationen den Wert für $\frac{H \cdot c}{\tau}$, extrapoliert auf die Konzentration $c = 0$ und erhält dann durch Einsetzen dieses Wertes in die Gleichung von Debye das gesuchte Molekulargewicht.

Nach dieser Methode haben wir die in Tab. 1 dargestellten Messungen durchgeführt. Zunächst diente physiol. Kochsalzlösung als Lösungsmittel. Die besonderen Löslichkeitseigenschaften des Gamma-Globulins erlauben keine Anwendung von destilliertem Wasser. Der Wert von 480000 für Präparat 732 läßt sich durch eine einmalige Seitz-Filtration (filtrieren durch eine Asbest-Schicht der Fa. Seitz, Kreuznach) auf 225000 senken. Bei dem nächsten Präparat 824/42 haben wir eine ähnlich große Differenz. Es wurde nun vermutet, daß diese Unterschiede mit der Stabilität der Gamma-Globuline im Zusammenhang stehen, und da diese p_H-abhängig ist, haben wir verschiedene Puffer bei verschiedenen p_H-Werten durchprobiert.

In Veronal-Acetat-Puffer (19) fanden wir nach einer einmaligen Seitz-Filtration bei $p_H = 6{,}0$, 7,0 und 8,3 jeweils 295000. Bei Phosphatpuffer beobachtet man dagegen bei den verschiedenen p_H-Werten eine beträchtliche p_H-Abhängigkeit. Bei Anwendung von Boratpuffer findet man bei $p_H = 6{,}0$ und 7,0 für Proben, die nur zentrifugiert wurden, höhere Werte als bei $p_H = 8{,}3$. Dies erklärt sich dadurch, wie weiter unten noch ausführlich gezeigt wird, daß die Lösungen bei diesen p_H-Werten eine größere Opaleszenz zeigen als im alkalischen Bereich. Nach einer Seitz-Filtration erhält man wesentlich niedrigere Werte, die aber nun bei $p_H = 6{,}0$ kleiner sind als bei 8,3. Erst nach zwei Seitz-Filtrationen

Tabelle 1

Human-γ-Globuline*)

Molekulargewichte errechnet aus der Lichtzerstreuung (λ = 436 mμ)

Präparat:	Lösungsmittel	$p_H = 6{,}0$	7,0—7,4	8,3
732	physiol. NaCl		480000 a)	
			225000 d)	
824/842	physiol. NaCl		530000 a)	
			278000 b)	
897/910	physiol. NaCl		270000 b)	
897/910	Veronal-Acetat Puffer $\mu = 0{,}1$	295000 b)	295000 b)	295000 b)
897/910	Phosphat-Puffer $\mu = 0{,}1$	205000 b)	256000 b)	300000 b)
897/910	Borat-Puffer	356000 a)	370000 a)	306000 a)
	$\mu = 0{,}1$	220000 b)		320000 b)
		163000 c)		168000 c)
948 UZ-Fraktion I	„	220000 a)		265000 a)
	„	154000 b)		178000 b)
948 UZ-Fraktion II	„	420000 a)		630000 a)
		164000 b)		215000 b)
948 UZ-Fraktion III	„	1400000 a)		3000000 a)
		190000 b)		385000 b)
948 Pseudoglobulin aus UZ-Fraktion I	„	157000 e)		157000 e)
948 Euglobulin aus UZ-Fraktion I	„	nicht bestimmbar		560000 a)
948 Pseudoglobulin mit Alkohol gefällt	„	180000 a)		200000 a)

*) hergestellt nach komb. Fällungs- und Adsorptionsverfahren [H. E. Schultze, M. Schönenberger und H. D. Matheka, Behringwerk-Mitteilungen **26**, 3 (1952)].

a) 10 Min. bei 3000 U/min zentrifugiert (keine „Seitz"-Filtration).

b) nach „Seitz"-Filtration.

c) nach zwei „Seitz"-Filtrationen.

d) 30 Min. bei 20000 g in der Spinco-Ultrazentrifuge zentrifugiert.

e) Membranfiltriert (Schleicher und Schüll-Membranen, Nr. 1121).

findet man Molekulargewichte, die den mit anderen Methoden ermittelten entsprechen.

Bekanntlich wirken sich kleinste Verunreinigungen durch höhermolekulare Substanzen sehr stark auf die Lichtzerstreuung aus. Bei Molekulargewichtsbestimmungen in polydispersen Systemen ermittelt man mit der osmotischen Methode den Zahlendurchschnitt, hierbei liefern die kleineren Moleküle den Hauptbeitrag. Mit Hilfe der Lichtzerstreuung findet man den Gewichtsdurchschnitt

$$\overline{M}_W = \frac{\Sigma c_i M_i}{\Sigma c_i}. \qquad [3]$$

Die schnelle Abnahme des Molekulargewichts nach einer so geringfügigen Manipulation wie Filtrieren läßt die Vermutung aufkommen, daß die untersuchten Präparate höhermolekulare Verunreinigungen eventuell in kleinsten Mengen enthielten, die bei $p_H = 6{,}0$ unlöslicher sind als bei $p_H = 8{,}3$ und die daher bei $p_H = 6{,}0$ leichter von der Seitz-Filterschicht infolge Adsorption zurückgehalten werden. Diese Verunreinigungen, die eine Opaleszenz der Lösungen bedingen, täuschen ein viel zu hohes Molekulargewicht vor.

Außer diesen Verunreinigungen haben wir auch eine etwa mögliche Aggregatbildung in Rechnung gezogen, wie sie von Cann (20) für das Human-Gamma-Globulin bei niederer Ionenstärke beobachtet wurde. Nach Cann und Phelps (21) aggregiert auch das Rinder-Gamma-Pseudo-Globulin bei sehr geringen Salzkonzentrationen bei p_H-Werten innerhalb seiner isoelektrischen Zone. Derartige Aggregationen sollten jedoch bei uns nicht vorkommen, da wir die Messungen bei einer Ionenstärke von 0,1 durchgeführt haben.

Um die Ursache der Abweichungen von einem normalen Molekulargewicht zu klären, haben wir ein Gamma-Globulin mit einer elektrophoretischen Reinheit von 98,3% und einer Eiweißkonzentration von 5,2% mit Hilfe einer Spinco-Ultrazentrifuge bei 80 bis $100000 \cdot g$ bei einer Laufzeit von 120 Min. in 3 Fraktionen aufgetrennt. Fraktion I ist die aus allen Zentrifugenbechern vorsichtig abgeheberte oberste Schicht, Fraktion II die mittlere und Fraktion III die unterste Lösungsschicht. Für die Eiweißkonzentrationen und die elektrophoretischen Reinheiten ergaben sich folgende Werte:

	Eiweißkonz.	elektrophoret. Reinheit
Fraktion I	3,9%	98,9%
Fraktion II	5,8%	98,2%
Fraktion III	10,4%	95,0%

Diese Fraktionen werden im folgenden mit Ultrazentrifugenfraktion I bis III bezeichnet. Die dafür gefundenen scheinbaren Molekulargewichte sind ebenfalls in Tab. 1 angegeben. Man beobachtet also auch hier die gleiche p_H-Abhängigkeit. Bei $p_H = 6{,}0$ findet man kleinere Werte als im Alkalischen, und auch hier hält das Seitz-Filter bei $p_H = 6{,}0$ die höhermolekularen Verunreinigungen besser zurück, so daß man nach Filtrieren niedrigere Werte findet.

Um zu zeigen, daß es sich hier wirklich um höhermolekulare Verunreinigungen handelt, haben wir das Sedimentationsverhalten der Ultrazentrifugenfraktion III, wo ja diese Verunreinigungen angereichert sein müssen, in der analytischen Ultrazentrifuge untersucht und mit der Sedimentationskurve der zur Herstellung dieser Fraktionen verwendeten Ausgangssubstanz verglichen. Die Ultrazentrifuge erlaubt ein getrenntes Erkennen der einzelnen Komponenten, während die Lichtzerstreuung nur einen Mittelwert liefert. Die Untersuchungen wurden in einer luftgetriebenen Ultrazentrifuge der Fa. Phywe bei 50000 Umdr./Min durchgeführt, das entspricht $181000 \cdot g$.

Abb. 1 zeigt, daß die Ausgangssubstanz nicht einheitlich ist, sie enthält vielmehr drei Nebenkomponenten, die zusammen 6,5% des Gesamtproteins betragen. In der Fraktion III sind wie erwartet diese Verunreinigungen stärker angereichert, hier betragen sie 9,7% des Gesamt-Eiweißes.

Die Auswertung erfolgte nach der Lamm-schen Skalenmethode (22). Da hierfür einzelne Meßpunkte herausgegriffen werden, so erhält man keine organischen Kurven wie bei der Philpot-Svensson-Methode, die kleinen Verunreinigungen kommen jedoch deutlich heraus.

Für die schwerere Komponente c erhielten wir eine Sedimentationskonstante von 19,6, was darauf schließen läßt, daß es sich hier um das höhermolekulare, lipoidarme Euglobulin handelt (10), welches wir auch serologisch nachweisen konnten. Dieses Protein haben wir rein dargestellt und als α_2-Globulin identifiziert (23).

Weiterhin ließen sich in dieser Fraktion III 770 mg% Cholesterin nachweisen (24), was eine zusätzliche Verunreinigung durch ein höhermolekulares Lipoprotein anzeigt, welches ebenfalls serologisch nachgewiesen werden konnte. Eine eingehendere Charakterisierung dieser störenden Proteine erfolgt demnächst an anderer Stelle.

Von den drei Fraktionen ist die Ultrazentrifugenfraktion I die reinste. Sie enthält nur eine Spur elektrophoretisch nachweisbarer Begleitproteine. Wir dialysierten diese Fraktion eine Nacht gegen destilliertes Wasser und entfernten dann die letzten Salzreste mit Hilfe der Elektrodialyse. Hierbei scheiden sich die Euglobuline, die entsprechend Edsall (25) in salzfreiem Medium bei ihrem isoelektrischen Punkt ausfallen, unlöslich ab, während die Pseudoglobuline in Lösung bleiben. Die abgeschiedenen Euglobuline wurden dann bei 14000 Umdr./min. während 30 min. abzentrifugiert. Der erhaltene Abguß wurde durch eine Membrane (Schleicher und Schüll, Nr. 1121) filtriert. Für dieses Pseudoglobulin fanden wir für beide p_H-Werte ein Molekulargewicht von 157000. Elektrophoretisch sind keine Begleitproteine mehr nachzuweisen. Das in einer Menge von etwa 10% abgeschiedene Euglobulin ergab bei der Bestimmung bei $p_H = 8{,}3$ ein scheinbares Molekulargewicht von 560000, bei $p_H = 6{,}0$ wurde die Lösung außerordentlich stark opaleszent, und nach Stehen über Nacht hatte sich ein reichlicher Niederschlag abgesetzt, das Produkt ist also bei diesem p_H-Wert unlöslich, selbst bei einer Ionenstärke von 0,1. Eine Bestimmung des Molekulargewichtes ist so nicht durchführbar. In diesem Euglobulin ließen sich 380 mg% Cholesterin nachweisen, was auch hier auf einen Gehalt an Lipoproteinen hindeutet.

Es stehen uns also verschiedene Wege zur Entfernung geringer Mengen höhermolekularer Proteinbestandteile, die die Lichtzerstreuung so stark beeinflussen, zur Verfügung: Die Seitz-Filtration, die Ultrazentrifuge und die Elektrodialyse. Nach ihrer Beseitigung haben wir störungsfreie und p_H-unabhängige Meßergebnisse.

Das Pseudoglobulin stellt von den bisher untersuchten Proben das reinste Gamma-Globulin dar (Abb. 2). Die elektrophoretische Reinheit betrug 100%, und das Molekulargewicht entsprach den mit anderen Methoden ermittelten.

Allgemein gilt Alkohol als ein Denaturierungsmittel für Proteine. Man hat jedoch bisher die Alkoholeinwirkung in der Kälte als unschädlich betrachtet. Da wir gelegentlich beobachtet haben, daß auch in der Kälte der Alkohol nicht ganz ohne Einfluß auf die Proteine ist, so haben wir dies näher untersucht.

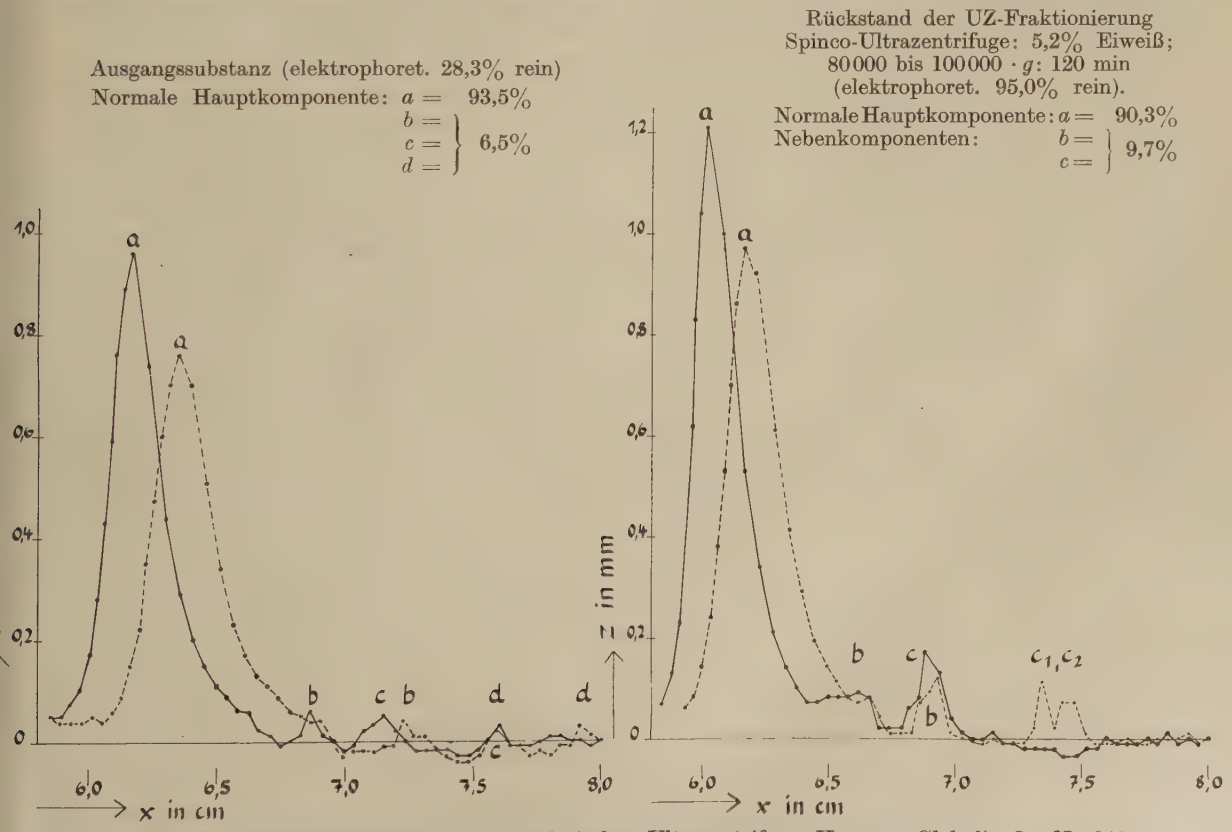


Abb. 1. Sedimentationsverhalten in der analytischen Ultrazentrifuge. Human-γ-Globulin Op.-Nr. 948
Phosphatpuffer $p_H = 6{,}8$; Proteinkonzentration = 0,8%; 50000 Umdr./min

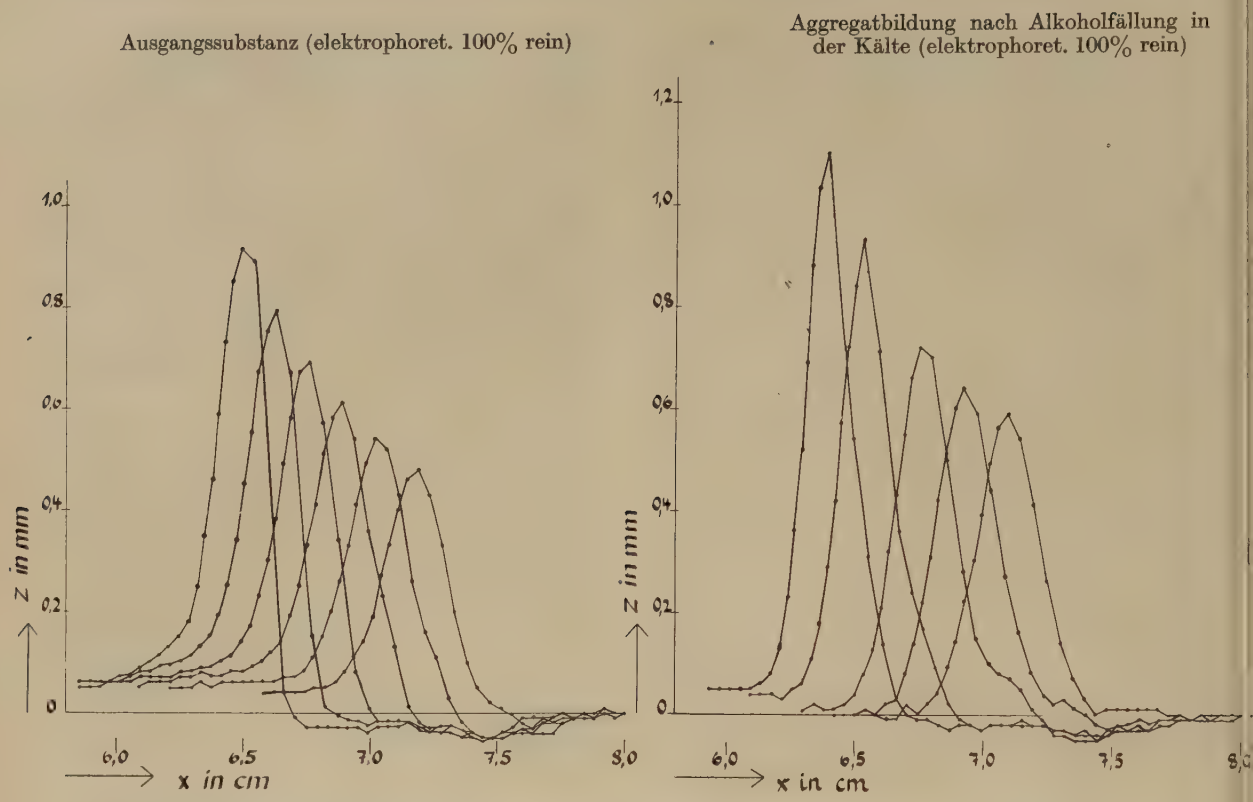


Abb. 2. Sedimentationsverhalten in der analytischen Ultrazentrifuge. Human-Pseudo-γ-Globulin Op.-Nr. 948 Phosphatpuffer $p_H = 6{,}8$; Proteinkonzentration = 0,8%; 50000 Umdr./min

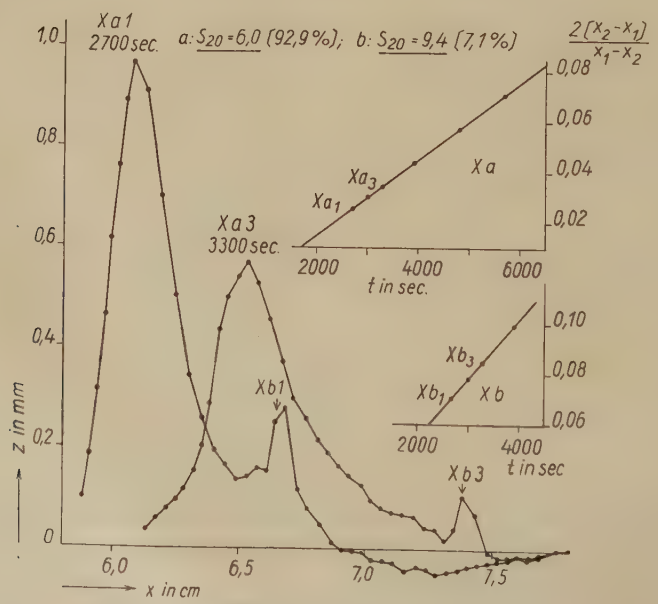


Abb. 3. γ-Globulin aus normalem Menschen-Serum. Op.-Nr. 323/326. Nachträglich nach der Methode Cohn (10) mit C_2H_5OH gefällt Phosphatpuffer p_H 6,9; Proteinkonzentration 0,8%; 50000 Umdr./Min

Dazu haben wir das 100%ig reine Pseudoglobulin mit Alkohol noch einmal umgefällt (26). Die 2%ige Lösung in Acetat-Puffer vom $p_H = 5{,}8$ wurde bei — 5° C im Verlaufe einer Stunde mit 19% Äthanol versetzt und auf $p_H = 6{,}8$ eingestellt. Die entstandene Fällung wurde sofort abzentrifugiert und die Alkokolreste im Vakuum abgezogen. Für das Molekulargewicht findet man nun etwas höhere Werte als vor der Alkoholbehandlung.

Das mit Alkohol gefällte Präparat wurde ebenfalls in der Ultrazentrifuge untersucht (Abb. 2). Man sieht, daß die Alkoholbehandlung eine wenn auch geringe Aggregation bewirkt hat. Links sehen wir das als Ausgangsmaterial verwendete Pseudoglobulin, das in der Ultrazentrifuge einheitlich ist, während wir rechts bei dem mit Alkohol gefällten Produkt eine deutliche Schulter haben, die die Aggregation anzeigt. Diese aus reinem Gamma-Globulin entstandene Aggregation betrachten wir als das Anfangsstadium einer Denaturierung.

Eine unter etwas drastischeren Bedingungen durchgeführte Alkoholbehandlung, wobei die Alkoholeinwirkung bei $p_H = 5{,}8$ eine Stunde länger dauerte, führte zu einer wesentlich ausgeprägteren Aggregatbildung (Abb. 3).

Oncley und Mitarb. (10) fanden, daß nach derselben Alkoholmethode 6/9 von Cohn gewonnenes Gamma-Globulin zu 80% aus einer Komponente mit der Sedimentationskonstanten $S_{20} = 7{,}2$ und zu 20% aus einer Komponente mit der Sedimentationskonstanten $S_{20} = 10$ besteht. Wir halten es daher nicht für ratsam, Gamma-Globuline mit organischen Lösungsmitteln zu fällen.

Um noch einmal einen zusammenfassenden Überblick der p_H-Abhängigkeit zu erhalten, wurden die Lösungen der einzelnen Präparate bei verschiedenen p_H-Werten in Boratpuffer $\mu = 0{,}1$ mit einer Eiweiß-Konzentration von 1% angesetzt (Tab. 2). Ein nicht zentrifugiertes Präparat zeigt bei den p_H-Werten 6,0 bis 8,5 eine gute Löslichkeit. Auch das Pseudoglobulin und das daraus durch Alkoholfällung hergestellte Präparat sowie die Ultrazentrifugenfraktion I sind bei den untersuchten p_H-Werten gut löslich. Bei der Ultrazentrifugenfraktion II bemerkt man schon einen Unterschied in der Löslichkeit, im alkalischen Gebiet löst es sich klarer als bei $p_H = 6{,}0$. Dieser Befund ist am deutlichsten bei der Ultrazentrifugenfraktion III zu sehen. Hier fällt bei $p_H = 6{,}0$ sofort ein Niederschlag aus, bei $p_H = 6{,}5$ und 7,0 setzt sich nach sofort einsetzender starker Opaleszenz nach Stehen über Nacht eine Fällung ab. Auch bei $p_H = 8{,}5$ tritt eine deutliche Opaleszenz auf. Das Euglobulin zeigt bei $p_H = 6{,}0$ und 6,5 sofort eine starke Opaleszenz, die sich nach Stehen über Nacht absetzt, bei $p_H = 8{,}5$ ist die Lösung schwach opaleszent. Wir erhielten auch auf diese Weise die Bestätigung, daß sowohl durch Ultrazentrifuge wie durch Elektrodialyse Begleitproteine entfernt werden, die die p_H-Abhängigkeit der Messung bedingten.

Zwei Rinder-Gamma-Globulinpräparate mit elektrophoretischen Reinheiten von 100%, sowie die daraus hergestellten Pseudo- und Euglobuline wurden ebenfalls untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3
Rinder-Gamma-Globuline

Präparat	Lösungsmittel	Molekulargewichte errechnet aus der Lichtzerstreuung $p_H = 6{,}0$	$p_H = 8{,}3$
Nr. 19854	Boratpuffer $\mu = 0{,}1$	246000	245000
Pseudoglobulin	„	150000	155000
Euglobulin	„	—	475000
Nr. 251154	„	210000	300000
Pseudoglobulin	„	148000	152000
Euglobulin	„	—	465000

Auch hier sieht man, wie bei den Human-Gamma-Globulinen, daß das Pseudoglobulin Werte liefert, die sich mit den mit anderen Methoden ermittelten vergleichen lassen, während wir für das Euglobulin, in dem die

Tabelle 2
Lösungsverhalten von Human-γ-Globulinpräparaten bei verschiedenem p_H in Borat-Puffer $\mu = 0{,}1$

Präparat:	p_H 6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
897/910 nicht zentrifugiert	○	○	○	○	○	○
948 Pseudoglobulin aus UZ-Fraktion I	○	○	○	○	○	○
948 Pseudoglobulin mit Alkohol gefällt	○	○	○	○	○	○
948 Ultrazentrifugen-Fraktion I	○	○	○	○	○	○
948 Ultrazentrifugen-Fraktion II	+++	++	++	+	+	+
948 Ultrazentrifugen-Fraktion III	++++	++++	++++	+++	+++	++
948 Euglobulin aus UZ-Fraktion I	++++	++++	++++	+++	++	+

○ = klar; + = schwach opaleszent; ++ = opaleszent; +++ = stark opaleszent; ++++ = Fällung.

höhermolekularen Verunreinigungen angereichert sind, wesentlich höhere Werte finden. Wie sich ein völlig reines Eu-Gamma-Globulin verhält, können wir zur Zeit noch nicht sagen.

Es sind also zwei wesentliche Faktoren, die die Molekulargewichtsbestimmung beeinträchtigen:

1. Die Anwesenheit von höhermolekularen Verunreinigungen, die sich durch Seitz-Filtration, Elektrodialyse oder Ultrazentrifugieren ausschalten läßt.
2. Die Aggregatbildung. Diese muß bei der Herstellung und bei der Lagerung der Präparate sorgfältig vermieden werden, sie ist ein Artefact.

Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen läßt sich auch für das Gamma-Globulin die Methode der Lichtzerstreuung anwenden, sie stellt eine ganz empfindliche Methode dar, die mit großer Präzision die höhermolekularen Verunreinigungen anzeigt, und sie wird sich infolge ihrer schnellen Durchführbarkeit als ein allgemein anwendbares Mittel zur Charakterisierung der Plasmaproteine durchsetzen.

Herrn Prof. Dr. H. E. Schultze bin ich für zahlreiche Anregungen und seine großzügige Unterstützung dieser Arbeit sehr zu Dank verpflichtet. Weiterhin danke ich Herrn Dr. M. Schönenberger für die Untersuchungen in der Ultrazentrifuge und Herrn G. Schwick für experimentelle Mithilfe.

Zusammenfassung

Mit Hilfe der Lichtzerstreuung wurden Molekulargewichtsbestimmungen bei Human- und Rinder-Gamma-Globulinpräparaten durchgeführt. Die gefundenen Werte lagen wesentlich höher als die mit anderen Methoden ermittelten.

An einem Human-Gamma-Globulinpräparat, das mit Hilfe der Ultrazentrifuge in drei Fraktionen zerlegt wurde, konnte gezeigt werden, daß diese Molekulargewichte durch geringe Mengen an höhermolekularen Verunreinigungen, die sich mit dem Euglobulin abtrennen ließen, stark beeinflußt wurden.

Das Pseudoglobulin, das elektrophoretisch und in der Ultrazentrifuge das reinste Gamma-Globulin darstellt, lieferte störungsfreie Messergebnisse.

Schrifttum

1) Doty, P. und J. T. Edsall, Advances in Prot. Chem. **6**, 35 (New York 1951).
2) Stuart, H. A., Angew. Chemie **62**, 351 (1950).
3) Edsall, J. T. und W. B. Dandliker, Fortschr. Chem. Forschg. **2**, 1 (1951).
4) Edsall, J. T., The Proteins, IB 602 (1953).
5) Bücher, Th., Hoppe-Seyler/Thierfelder, Handbuch der physiol. u. pathol.chem. Analyse, B II, 2. Teil (im Druck).
6) Koechlin, B. A., J. Amer. chem. Soc. **74**, 2649 (1952).
7) Steiner, R. F. und K. Laki, J. Amer. chem. Soc. **73**, 882 (1951); Arch. Biochem. Biophys. **34**, 24 (1951); Hocking, C. S., M. Laskowski jr. und H. A. Scheraga, J. Amer, chem. Soc. **74**, 775 (1952); Katz, S., K. Gutfreund, S. Shulman und J. D. Ferry, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5706 (1952).
8) Schönenberger, M., Z. f. Naturforschg. **10b**, 474 (1955).
9) Kabat, E. A., J. Exper. Med. **69**, 103 (1939).
10) Onclay, J. L., G. Scatchard und A. Brown, J. Phys. Coll. Chem. **51**, 184 (1947).
11) Cann, J. R., J. Amer. chem. Soc. **75**, 4213 (1953).
12) Kratky, O., G. Porod, A. Sekora und B. Paletta, J. Polymer Sci. **18**, 163 (1955).
13) Kratky, O. und B. Paletta, Angew. Chem. **67**, 602 (1955).
14) Halwer, M., G. C. Nutting und B. A. Brice, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2786 (1951).
15) Brice, B. A., M. Halwer und R. Speiser, J. Opt. Soc. Amer. **40**, 768 (1950).
16) Brice, B. A. und R. Speiser, J. Opt. Soc. Amer. **36**, 363A (1946).
17) Schultze, H. E., M. Schönenberger und H. D. Matheka, Behringwerk-Mitt. **26**, 3 (1952).
18) Debye, P. und P. P. Debye, J. appl. Physics. **15**, 338 (1944).
19) Michaelis, L., Biochem. Z. **234**, 141 (1931).
20) Cann, J. R., J. Amer. chem. Soc. **75**, 4218 (1953).
21) Cann, J. R. und R. A. Phelps, J. Amer. chem. Soc. **77**, 4266 (1955).
22) Lamm, O., Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsal. IV, **10**, 1 (1937).
23) Schultze, H. E. u. a., Z. Naturforschg. **10b**, 463–473 (1955).
24) Mertens, E. und C. Albers, Hoppe-Seylers Z. f. physiol. Chem. **293**, 244 (1953).
25) Edsall, J. T., Advances in Protein Chemistry **3**, 383 (New York 1947).
26) Cohn, J., u. a., J. Amer. chem. Soc. **72**, 465 (1950).

Diskussion

J. Stauff (Frankfurt): 1. Haben Sie die innermolekularen Interferenzen berücksichtigt? – 2. Können nicht unter dem Einfluß des Schwerefeldes in der Ultrazentrifuge Aggregationen stattfinden?

Schlußworte:

K. Heide (Marburg/L.): Die innermolekularen Interferenzen haben wir nicht berücksichtigt, da das Gammaglobulinmolekül mit seiner Länge von 235 Å kleiner ist als $^1/_{10}$ der Wellenlänge des verwendeten Lichtes von 436 mμ. Man könnte sich zwar vorstellen, daß bei der stattfindenden Konzentrationserhöhung in der Ultrazentrifuge sehr reaktionsfähige Gruppen – wie beispielsweise die SH-Gruppen – eine solche Aggregation einleiten können, aber wir haben dafür bisher keinerlei Anhaltspunkte.

H. E. Schultze (Marburg/L.): Nicht nur ein Einfluß der Molekülgröße ist bei Lichtstreuungsmessungen zu erwarten, sondern auch ein solcher rein chemischer Natur, indem z. B. Stoffe wie das in Wasser kaum lösliche Cholesterin, das in manchem der untersuchten Gammaglobulinpräparate nachgewiesen wurde, eine Störung der Lichtstreuung verursachen können.

Institut de Biologie physico-chimique, Paris 5

Über die Aktivität der Gegenionen in kolloiden Lösungen[1])

Von A. Dobry

Mit 6 Abbildungen und 5 Tabellen

(Eingegangen am 2. Januar 1956)

Die Aktivität in verdünnten Lösungen der gewöhnlichen Elektrolyte kann thermodynamisch begründet und aus anderen Eigenschaften der Lösung berechnet werden. Für kolloidale Lösungen ist das noch nicht der Fall.

Wer die Theorie der Aktivität für diese Lösungen aufstellen will, muß über viele experimentelle Resultate verfügen. Leider fehlen diese Resultate. Es gibt sehr wenig einwandfreie Messungen. Pauli hat eine Reihe von Arbeiten ausgeführt, aber viele seiner Messungen sind mit zwei Fehlern behaftet, so daß seine Resultate leider nicht immer verwendet werden können.

Diese Arbeit hat zum Ziel, diese Lücke auszufüllen.

Im folgenden bezieht sich der Begriff der Aktivität nur auf die elektrometrisch gemessene Aktivität der Ionen.

Folgende kolloide Lösungen wurden verwendet:

	Gegenionen	Partikelform (in Lösung)
I. Zwei Eisenhydroxydlösungen	Cl^-	kugelförmig
II. Zwei Thoriumhydroxydlösungen	Cl^-	fadenförmig
III. Silbersalze der Polyacrylsäure	Ag^+	kugelförmig
IV. Silbersalze der Copolymeren aus Acrylsäure und Acrylamid	Ag^+	kugelförmig
V. Silbersalze der Copolymeren aus Maleinsäure und Acrylamid	Ag^+	kugelförmig
VI. Silbersalze der Carboxymethylzellulose	Ag^+	kugelförmig

I. Zuerst wurde die Frage behandelt, welchen Wert der Aktivitätskoeffizient der Gegenionen bei unendlicher Verdünnung erreichen kann und wie er sich mit der Konzentration ändert.

Wenn man den Wert des Aktivitätskoeffizienten als Funktion der Konzentration aufträgt, so erhält man Kurven, die auf der Abb. 1 abgebildet sind. Diese Relation ist aber für die Bestimmung des Limeswertes bei unendlicher Verdünnung nicht vorteilhaft, denn dieser läßt sich meistenteils nicht abschätzen. Mein Mitarbeiter, Herr Bourdais, hat gefunden, daß die Werte der Aktivitätskoeffizienten in allen untersuchten Lösungen folgendermaßen ausgedrückt werden können:

$$1/f(a) = 1 + K\sqrt{c} \quad \text{oder} \quad f(a) = \frac{1}{1 + K\sqrt{c}}, \qquad [1]$$

d. h.: zwischen dem reziproken Wert des Aktivitätskoeffizienten und der Quadratwurzel der Konzentration besteht eine lineare Be-

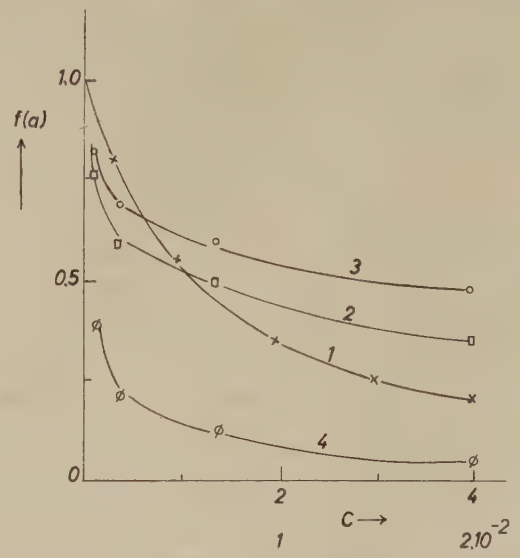


Abb. 1. Variation des Aktivitätskoeffizienten mit der Konzentration. Kurve 1: Eisenhydroxydsol; Konz.-g/100 cm³, obere Skala in der Abszissenachse. Kurven 2, 3, 4: Copolymere; Konz. g-äquiv. Ag/Liter. Untere Skala der Abszissenachse

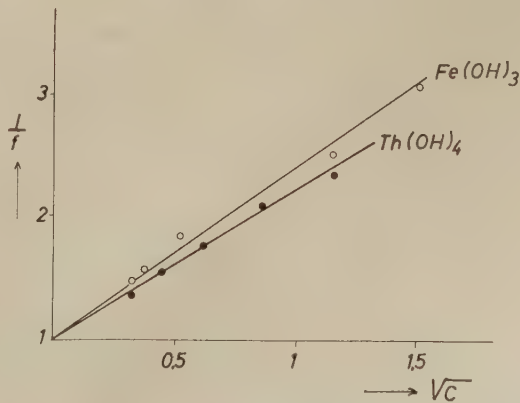


Abb. 2. $1/f(a)$ der Gegenionen Cl^- als Funktion der Quadratwurzel der Konzentration des Kolloides in g/100 cm³

[1]) Autorreferat über den am 21. Oktober gehaltenen Vortrag in Bad Oeynhausen.

ziehung. Diese Relation ist durch die Kurven in den Abb. 2, 3, 4 illustriert.[2])

Für alle untersuchten Lösungen schneiden die Geraden die Ordinate bei dem Wert $1/f(a) = 1$, d. h. daß der Aktivitätskoeffizient bei der unendlichen Verdünnung den Wert eins erreicht.

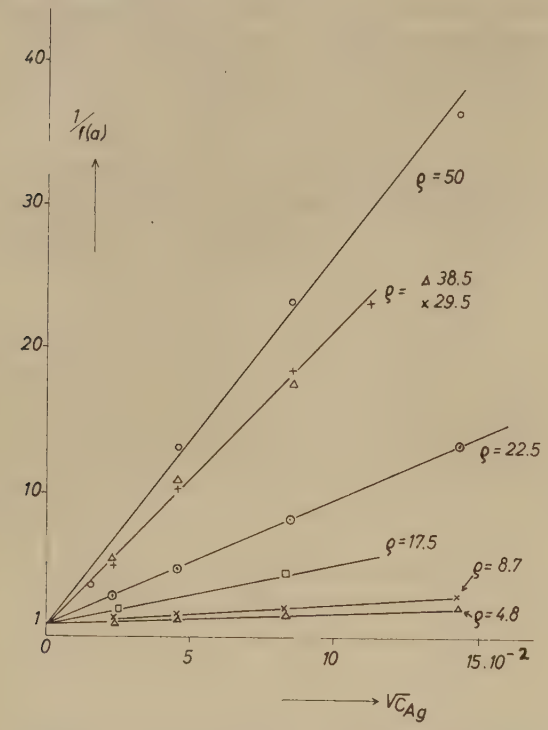


Abb. 3. $1/f(a)$ als Funktion der Quadratwurzel der Konzentration von Ag^+ in g-äquiv./Liter für verschiedene Copolymere (Nach Bourdais und Dobry)

Dieser Limeswert scheint bei erster Betrachtung im Widerspruch mit der Existenz einer Doppelschicht zu sein. Tatsächlich besagt er nur, daß bei sehr großer Verdünnung die Doppelschicht dermaßen diffus ist, daß die Gegenionen keiner elektrostatischen Bremsung mehr von seiten der Mizelle unterliegen. Man kommt zu demselben Ergebnis, wenn man die elektrophoretische Geschwindigkeit der Gegenionen als Funktion der Konzentration mißt (siehe weiter unten).

Mein Mitarbeiter, Herr Bourdais, hat danach das Problem behandelt, wie der Aktivitätskoeffizient der Gegenionen von der Ladung des Polyions abhängt. Die einfachen Elektrolyte sind für diese Untersuchung schlecht geeignet; die Ladung des Zentralatoms kann höchstens die Zahl sechs erreichen, was eine relativ kleine Variation darstellt. Außerdem ändert sich dabei der Radius des betrachteten Ions; denn man geht von einem Element zu einem anderen über. Wir haben gedacht, daß die Copolymeren, bei denen der Gehalt an ionisierbaren Gruppen nach Belieben geändert werden kann, diese

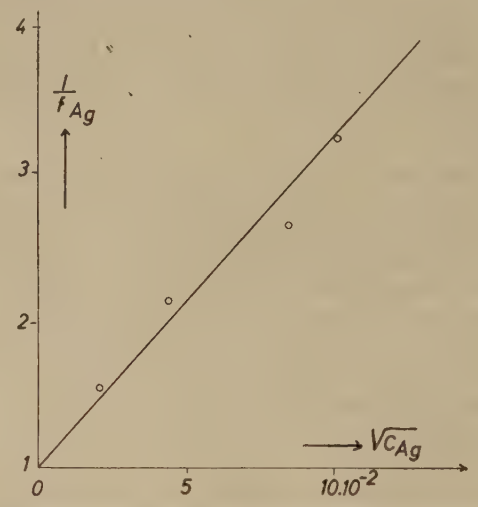


Abb. 4. Variation von $1/f(a)$ mit der Quadratwurzel der Konzentration von Ag^+ in g-äquiv./Liter. Silbersalze der Carboxymethylzellulose. (Nach Bourdais und Dobry)

Lücke ausfüllen könnten. Es hat sich ergeben, daß die Silbersalze der Copolymeren der Acrylsäure und des Acrylamids besonders gut für diesen Zweck geeignet sind, und zwar deswegen, weil die Mizellen dieser Salze in Lösung bis zu den kleinsten gemessenen Konzentrationen ihre kugelförmige Gestalt beibehalten und sich nicht entfalten.

Um eine Beziehung zwischen dem gegenseitigen Abstand der ionisierten Gruppen der Kette entlang und der Größe des Aktivitätskoeffizienten feststellen zu können, haben wir einen Parameter eingeführt, der den mittleren Abstand zweier benachbarter ionisierter Gruppen ausdrückt: den prozentualen Gehalt an Carboxylgruppen, der Hauptkette, den wir mit ϱ bezeichnen. Bei konstantem Polymerisationsgrad ist außerdem das Verhältnis der Gesamtladung pro Mizelle von einem Copolymer zu dem anderen durch das Verhältnis der entsprechenden Parameter gegeben. Die Geraden der Abb. 3 beziehen sich auf verschiedene Copolymere, wobei die entsprechenden ϱ gegeben sind. Daraus sieht man, daß der Aktivitätskoeffizient der Ag^+-Ionen, bei derselben Silberkonzentration, mit der Vergrößerung von ϱ kleiner wird, da $1/f(a)$ ansteigt.

[2]) Die Aktivitätskoeffizienten folgen danach nicht der von Debye gegebenen Relation:

$$-\log f(a) = bz_1z_2\sqrt{\mu}.$$

Zwischen der Neigung der Geraden, d. h. dem Koeffizienten K der Gleichung [1] und dem Parameter ϱ besteht eine einfache Beziehung:

$$K = 0{,}063\,\varrho^{3/2} = A\varrho^{3/2}, \qquad [2]$$

daraus erhält man:

$$1/f(a) = 1 + A\varrho^{3/2}\sqrt{c_{Ag}}\,. \qquad [3]$$

Für Maleinsäure-Copolymere gilt eine analoge Beziehung, aber der Koeffizient A und der Exponent von ϱ sind verschieden. In Lösungen derselben Silberkonzentration und bei demselben ϱ sind die Aktivitätskoeffizienten für Maleinsäurecopolymere kleiner als für die der Acrylsäure, was verständlich ist, da zwei Carboxylgruppen immer benachbart bleiben.

II. Das zweite Problem ist die Relation zwischen dem Aktivitätskoeffizienten und den anderen physikalisch-chemischen Eigenschaften der kolloiden Lösung. Zuerst darf die Frage gestellt werden, ob man in verdünnten Lösungen einfach mit der Konzentration statt der Aktivität auskommen kann. Das ist nicht der Fall, wie man an folgendem Beispiel, das schon lange bekannt ist, sehen kann. Bestimmt man die Ladung einer Mizelle, deren Dimensionen bekannt sind, durch zwei unabhängige Methoden, entweder durch die chemische Elementaranalyse oder durch die Wanderungsgeschwindigkeit, so erhält man die Werte Z_t bzw. Z_{st}. Man kann die Ladungszahl auch aus den Leitfähigkeitsmessungen (Z_λ) entnehmen, die ja nur eine Variante der zweiten Methode sind. Bei den einfachen Elektrolyten in verdünnten Lösungen ist $Z_t = Z_{st} = Z_\lambda$. Bei den Kolloiden, im Gegenteil, ist $Z_t > Z_\lambda \geqq Z_{st}$.[3]) Man kann diese Diskrepanz durch eine unvollständige Dissoziation erklären, aber die Ursache dieser unvollständigen Dissoziation ist damit nicht gegeben. Die von Debye eingeführte Anschauung geht in der Erklärung weiter. Wenn man seine Auffassung auf Kolloide überträgt, muß man annehmen, daß die Dissoziation vollständig ist, aber daß die großen elektrostatischen Kräfte zwischen der Mizelle und ihren Gegenionen eine ausschlaggebende Rolle spielen. Die in der Nähe der Mizelle liegenden Ionen sind in ihrer Beweglichkeit gebremst; sie schirmen gleichzeitig die Totalladung der Mizelle teilweise ab. Die effektive Ladung wird dadurch kleiner. Die Leitfähigkeit der Lösung und die Wanderungsgeschwindigkeit der Gegenionen und der Mizelle sinken entsprechend ab. Wenn diese Theorie bei den einfachen Elektrolyten die Größe des Aktivitätskoeffizienten erklären kann, so war das bis jetzt für die kolloiden Lösungen nicht der Fall. Man hat diese Theorie öfters als gültig angesehen, aber nie einen experimentellen Beweis gegeben.

Die folgenden Untersuchungen haben zum Ziel, diese Übertragung der Theorie auf kolloide Lösungen zu prüfen. Zwei Methoden wurden dabei verwendet:

1. Leitfähigkeitsmessungen

Um die Theorie prüfen zu können, muß man sich zuerst ein klares Bild über die Komponenten, die sich an der Leitfähigkeit beteiligen, machen. Die Geschwindigkeit eines jeden Gegenions im elektrischen Felde ist eine Funktion seines Abstandes von der Mizellenwand, und die totale Geschwindigkeit aller Gegenionen ist ein Integral von allen Geschwindigkeiten vom Rande der Mizelle bis zum Unendlichen. Dieser Ausdruck ist zu kompliziert.

Ich führe deswegen eine Vereinfachung dieses Ausdruckes ein. Ich betrachte statt der reellen Mizelle eine fiktive, äquivalente Mizelle, welche in ihrer Bewegung frei ist; sie ist umgeben von ebenfalls freien Gegenionen. „Frei" besagt, daß zwischen dieser fiktiven Mizelle und ihren Gegenionen keine elektrostatischen Anziehungskräfte mehr existieren. Das ist bloß eine rechnerische Vereinfachung. Ich möchte betonen, daß diese Vereinfachung nicht identisch ist mit der Einführung dieses Dissoziationsgrades. Wäre nur ein Teil der Gruppen ionisiert, dann würden diese Ionen trotzdem einer elektrostatischen Bremsung unterworfen und das Endresultat wäre verschieden.

Ich führe jetzt eine Hypothese ein: Ich nehme an, daß die elektrischen Kräfte zwischen Mizelle und ihren Gegenionen dieselbe Wirkung ausüben auf die Wanderungsgeschwindigkeit bzw. auf die Leitfähigkeit wie auf die Aktivität. Bezogen auf die äquivalente Mizelle, besagt diese Hypothese, daß die Anzahl der „freien" Gegenionen einfach durch die Aktivität gegeben ist. Infolge des Prinzips der elektrischen Neutralität muß die Ladung der äquivalenten, fiktiven Mizelle der Anzahl der ihr zugehörigen „freien" Gegenionen gleich sein.

Ob diese Hypothese der Tatsache entspricht, kann nur durch eine experimentelle Prüfung entschieden werden. Diese Prüfung ist leicht durchzuführen; man braucht nur die Leitfähigkeit auf Grund dieser Hypo-

[3]) Siehe Pauli und Valko, Elektrochemie der Kolloide S. 275 (Berlin 1929).

these zu berechnen und zu sehen, ob sie mit der gemessenen Leitfähigkeit übereinstimmt.

Ich gebe hier nicht die Einzelheiten dieser Berechnungsmethode. Sie sind in der Originalarbeit (1) gegeben.

hat dabei zwei Fehler begangen: 1. Er hat gleichzeitig die Wanderungsgeschwindigkeit der kolloiden Partikel nicht gemessen und einen willkürlichen Wert dafür verwendet, 2. Er hat bei der Aktivitätsmessung zwei

Tabelle 1
Kolloides $Fe(OH)_3$. Sol Nr. 1

Konz. %	$f(a)_{Cl}$ Lösung	a_{Cl}*) 10^{-7}	a_H*) 10^{-7}	a_{Koll}*) 10^{-7}	σ_H	σ_{Koll}	σ_{Cl}	$\Sigma\sigma_{ber.}$	σ_{beob}
5,21	0,267	10,9	0,14	10,76	4,96	37	71,5	114	128,5
2,97	0,31	5,93	0,22	5,71	7,9	20,5	38,8	67	82
1,67	0,34	3,37	0,45	2,92	15,65	11,3	22,1	49	57
0,864	0,65	2,83	0,48	2,35	16,8	9,75	18,5	45,1	40,1
0,425	0,71	1,56	0,53	1,03	18,3	4,56	10,2	33,1	32,0
				Sol-Nr. 2					
6,84	0,29	12,9	0,032	12,87	1,2	48,8	84,6	135	140
2,22	0,31	8,3	0,121	8,18	4,6	33,3	54	92	108
1,36	0,40	6,1	0,15	5,93	5,2	25,7	40	71	71
0,267	0,51	1,9	0,48	1,42	16,8	7,4	12,4	37	36
0,20	0,60	1,93	0,52	1,41	18,2	7,9	12,6	39	37,5
0,14	0,65	1,73	0,54	1,19	18,9	6,75	11,3	37	33
0,11	0,70	1,62	0,66	0,96	23,1	5,7	10,6	39	35

*) pro cm^3

Tabelle 2
Kolloides $Th(OH)_2$. Sol Nr. 1

Konz. %	a_{Cl} 10^{-7}	a_H 10^{-7}	a_{Koll} 10^{-7}	σ_{Cl}	σ_H	σ_{Koll}	$\Sigma\sigma_{ber.}$	$\sigma_{beob.}$
0,628	22	0,76	21,2	14,4	2,65	8,05	25,1	25
0,41	12,5	1,18	11,3	8,2	4,12	4,3	16,6	20
0,26	8,2	1,78	6,4	5,36	6,2	2,44	14,0	14
0,13	6,0	2,09	3,9	3,94	7,3	1,48	12,7	13
				Sol Nr. 2				
2,58	21	0,53	20,48	13,8	1,82	7,8	23,4	22,2
1,78	16,2	0,56	16,54	10,6	1,96	5,9	18,5	17,3
0,618	7,4	0,71	6,67	4,85	2,48	2,52	9,9	9,7
0,56	6,5	0,88	5,62	4,25	3,08	2,12	9,5	9,3
0,24	4,2	1,23	3,2	2,75	4,30	1,21	8,3	8,0

Die Tab. 1 und 2 geben die so berechneten und die gemessenen Leitfähigkeiten. Die Übereinstimmung ist sehr gut, wenn man die Schwierigkeiten der exakten Aktivitätsmessungen in kolloiden Lösungen in Betracht nimmt. Die Übereinstimmung ist noch besser bei den Silbersalzen der Copolymeren (2).

Pauli hat schon seit Jahren diese Relation zwischen der Aktivität der Gegenionen und der Leitfähigkeit der kolloiden Lösung vermutet, ohne jedoch die als Basis dienende Hypothese klar auszusprechen. Seine Versuche haben öfters eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentellen Werten ergeben; in anderen Fällen waren jedoch die berechneten Werte den experimentellen nicht entsprechend. Sein Mißerfolg ist aber verständlich; denn er Methoden verwendet, die oft die Kolloide angreifen und die Gegenionendistribution verändern.

2. Die Elektrophorese

Diese Methode ist die zweite Methode, die verwendet wurde, um die Gültigkeit der Annahme einer elektrostatischen Bremsung in kolloiden Lösungen zu prüfen. Die Wanderungsgeschwindigkeit muß in Abhängigkeit von der Konzentration bestimmt werden, d. h. von dem gegenseitigen Abstand der Mizellen. Dazu muß die Messung in homogener Lösung ausgeführt werden, nach der alten, leider verworfenen, Hittorfschen Methode. Sie ist die einzige einwandfreie Methode zur Messung der Wanderungsgeschwindigkeiten.

In der Abb. 5 sind die Wanderungsgeschwindigkeiten für das kolloide Eisenhydroxyd und seine Gegenionen Cl^- gegeben. Die Abszisse ist die Kubikwurzel der Konzen-

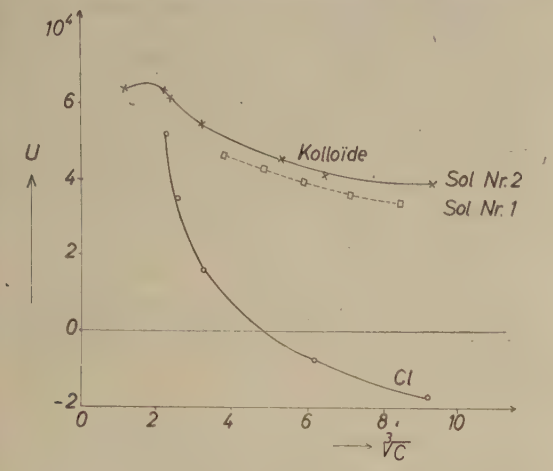


Abb. 5. Wanderungsgeschwindigkeit des kolloiden Eisenhydroxyds und seiner Gegenionen Cl^- als Funktion der Kubikwurzel der Konzentration des Kolloides, ausgedrückt in Millimol des Elementarmotivs

tration, ausgedrückt in Millimol des Elementarmotivs (— Fe(OH)O —), d. h. die Variable ist eine Größe, die dem linearen Abstand der Mizellen in der Lösung proportional ist. In relativ konzentrierten Lösungen ist die Geschwindigkeit der Gegenionen negativ, was schon seit langem bekannt ist. Interessant ist aber der steile Anstieg der Geschwindigkeit von einer gewissen Verdünnung ab. Von ungefähr 8 Millimol pro Liter ab erreichen die Gegenionen praktisch ihre Geschwindigkeit in Lösungen einfacher Elektrolyte. Die elektrostatische Bremsung sinkt praktisch auf denselben Wert wie bei den einfachen Elektrolyten. Die Abb. 6 gibt die Resultate analoger Messungen am kolloiden Silberjodid, die von Tattje in Utrecht 1941 ausgeführt wurden. Diese Resultate wurden in keiner Zeitschrift publiziert und stammen aus seiner Doktorarbeit. Ich habe zufällig davon Kenntnis bekommen. In beiden Fällen ist der Gang identisch.

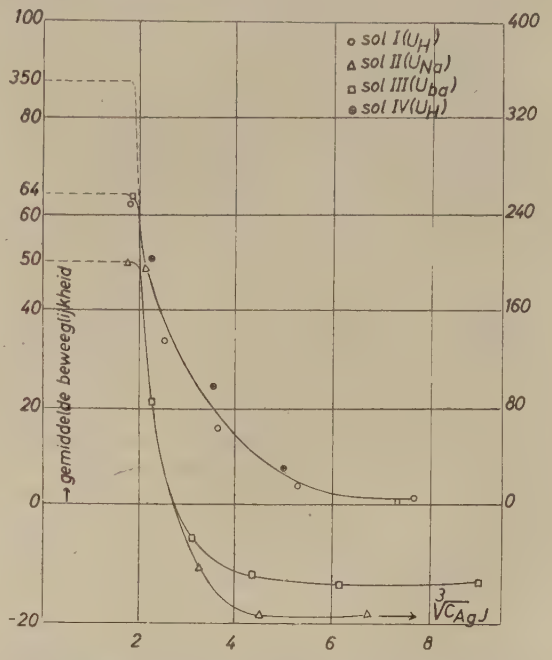


Abb. 6. Wanderungsgeschwindigkeit der Gegenionen im Silberjodidsol (nach Tattje). Sol IV: Ordinatenskala rechts

Die Variation der Geschwindigkeit mit der Konzentration der Mizellen ist im Vergleich zu der der Gegenionen nicht so groß und hängt vom Kolloid ab. Bei Eisenhydroxyd, den Copolymeren und Gummigut-Suspensionen steigt sie beim Verdünnen höchstens aufs doppelte, bei dem Silberjodid bleibt sie praktisch unverändert.

Wenn meine Hypothese gültig ist, muß Z_a (die Anzahl der „freien" Ladungen pro äquivalente fiktive Mizelle) gleich der experimentellen Anzahl Z_{st} (aus der Wanderungsge-

Tabelle 3

Ladungszahlen Z und Äquivalentgewichte P

Kolloides $Fe(OH)_3$. Sol Nr. 1. Mittlerer Durchmesser der Teilchen 80 Å

Konz. %	Z_t	Z_a	Z_λ	Z_{st}	P_t	P_a	P_λ	P_{st}
5,21	58,4	15,2	20,0	16,3	14530	56000	42000	52200
2,97	48,9	14,7	20,7	17,6	17400	57900	41200	48300
1,67	43,4	17,4	19,7	18,0	19600	48800	43200	47200
0,864	40,0	20,8	19,6	20,3	21200	40900	43400	41900
0,42	34,7	22,2	22,2	21,7	24500	38300	38300	39200
			Sol Nr. 2. Mittlerer Durchmesser der Teilchen 64 Å					
2,22	44,8	13,8	19,4	15,7	9700	31500	22300	27700
1,36	43,7	17,6	19,4	16,9	9950	24600	22400	25700
0,267	47,5	21,0	24,2	20,4	9150	20700	19950	21300
0,14	44,8	24,1	25,2	22,4	9700	19950	17200	19400
0,11	44,8	25,6	26,2	23,2	9700	16850	16550	18700

schwindigkeit) oder Z_λ (aus der Leitfähigkeit) sein. Z_t muß dagegen größer sein. Die Tab. 3 gibt die Gegenüberstellung so berechneter und gefundener Werte. Die Übereinstimmung zwischen Z_a, Z_λ und Z_{st} ist gut; Z_t ist, wie vorausgesehen, viel größer.

Damit erhält der Aktivitätskoeffizient der Gegenionen in kolloiden Lösungen einen physikalischen Sinn, der derselbe ist wie in Lösungen einfacher Elektrolyte.

Eine analoge Gegenüberstellung für das Thoriumhydroxyd ist zur Zeit nicht möglich, da der genaue Ausdruck des Reibungskoeffizienten für fadenförmige Moleküle bis jetzt noch unbekannt ist. Die Silbersalze der Copolymeren dagegen sind in Lösung dichte, kugelförmige Knäule, und die Nachprüfung ist im Gange. Da aber die Leitfähigkeit ihrer Lösungen aus der Aktivität der Ag^+-Ionen berechnet werden kann, müssen die entsprechenden Z-Werte einander gleich sein.

III. Können die zur Zeit aufgestellten Theorien die Größe des Aktivitätskoeffizienten der Gegenionen oder die Wanderungsgeschwindigkeit der Mizellen voraussehen?

Wie oben gezeigt wurde, folgt die Variation des Aktivitätskoeffizienten mit der Konzentration einem anderen Gesetz als demjenigen von Debye oder Gronwald-La Mer.

Die Theorie der Elektrophorese wurde von etwa 16 verschiedenen Autoren gegeben. Die letzten, die das Problem angegriffen haben, sind Booth (3) einerseits und Overbeek (4) anderseits. Beide kommen zu analogen Resultaten. Diese wurden noch nicht einer experimentellen Prüfung unterzogen. Das kolloide Eisenhydroxyd ist ein geeignetes Objekt dazu.

Die Endgleichung von Overbeek für die Wanderungsgeschwindigkeit einer kugelförmigen ionisierten Partikel vom Radius a kann schematisch folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$U = f(\varkappa, a, \zeta) = \frac{D\zeta}{6\pi\eta}(f_1 - f_3 - f_4),$$

wo $\varkappa$ die bekannte Funktion von Debye ist, ζ das elektrokinetische Potential, f_1, f_3 und f_4 sehr komplizierte Funktionen sind, die aber berechenbar sind. Overbeek nimmt an, daß

Tabelle 4

Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeit U nach Overbeek

Kolloides $Fe(OH)_3$ Sol Nr. 1. Mittlerer Durchmesser der Teilchen 80 Å

Konzentration %	5,21	2,97	1,674	0,864	0,425
Z_t	58,4	48,9	43,4	40,0	34,7
$\varkappa a$	0,752	0,548	0,38	0,268	0,188
ζ Volt	0,263	0,220	0,196	0,180	0,156
$(\varkappa, a, \zeta)$	— 0,374	0,0752	0,386	0,582	0,781
$U_t \cdot 10^{-4}$	12,39	10,39	9,24	8,51	7,39
$U_{\text{Overbeek}} \cdot 10^{-4}$	— 4,62	0,78	3,56	4,96	5,77
$U_{\text{beobachtet}} \cdot 10^{-4}$	3,46	3,73	4,0	4,3	4,60
Bremsung in %:					
Beobachtet $= 1 - \frac{U_{\text{beob.}}}{U_t}$	74,2	66	56,7	49,4	38
Gemäß der Aktivität $= 1 - f(a)_{\text{Koll}}$	74	70	62	48	36
„ Overbeek	137	92,5	61,4	41,8	21,9

Tabelle 5

Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeit U nach Oberbeek

Mittlerer Durchmesser der Teilchen 64 Å, außer der Lösung von 6,84%, in welcher er 85 Å ist. Kolloides $Fe(OH)_3$, Sol Nr. 2

Konzentration %	6,84	2,22	1,36	0,267	0,14	0,11
$\varkappa a$	0,86	0,482	0,373	0,184	0,157	0,147
Z_t	60,5	44,8	43,7	47,5	44,8	44,8
ζ Volt	0,256	0,202	0,246	0,267	0,252	0,252
$f(\varkappa, a, \zeta)$	— 0,428	— 0,158	0,0634	0,325	0,524	0,534
$U_{\text{beob.}}$ 10^{-4}	3,93	4,18	4,50	5,42	5,88	6,1
U_t 10^{-4}	12,1	11,85	11,59	12,58	11,85	11,82
U_{Overbeek} 10^{-4}	— 5,18	— 1,67	0,736	4,10	6,24	6,30
Bremsung in %:						
Beobachtet $= 1 - \frac{U_{\text{beob.}}}{U_t}$	67,5	65	61	57	50	48
Gemäß der Aktivität $= 1 - f(a)_{\text{Koll}}$	71	69	60	56	46	43
„ Overbeek	143	116	94	67,5	47,6	46,4

das Teilchen vollkommen ionisiert ist und daß seine Ladung gleich Z_t ist. Wäre keine elektrostatische Bremsung vorhanden, so wäre die Geschwindigkeit des Teilchens U_t. Die Bremsung ruft eine Verminderung der Geschwindigkeit hervor, die ich in Prozenten der Maximalgeschwindigkeit U_t ausdrücke.

Die Resultate sind in den Tab. 4 und 5 vereinigt.

Wir sehen, daß die Theorie von Overbeek den Gang des Phänomens wiedergibt. In sehr verdünnten Lösungen stimmen auch die berechneten und die gefundenen Werte überein. Sobald jedoch die Konzentration ansteigt, sind die berechneten Geschwindigkeiten zu klein. Die Differenz wird umso größer, je höher die Konzentration ist.

Schrifttum

1) Dobry, A., Jour. chim. phys. **52**, 401 (1955).
2) Bourdais, J. et A. Dobry, idem (im Druck).
3) Booth, F., Proc. Roy. Soc. A, **203**, 514 (1950).
4) Overbeck, J. Th. G., Theorie der Elektrophorese. (These Utrecht 1941.)

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Zagreb, Kroatien (Jugoslawien)

Über die Fällungserscheinungen des Bariumsulfats in gemischten Lösungsmitteln [1])

Von E. Matijević und B. Težak

Mit 12 Abbildungen

(Eingegangen am 21. Oktober 1955)

Einführung

Es ist eine bekannte Tatsache, daß das Bariumsulfat zu den meist untersuchten schwerlöslichen Fällungssystemen gehört. Das große Interesse für dieses System hat mehrere Ursachen. Einerseits fand der $BaSO_4$-Niederschlag wichtige Anwendung in der analytischen Chemie, weiterhin wird Bariumsulfat als Adsorbens für verschiedene Laboratoriums- und technologische Zwecke verwendet. Auch die Anwendung in der Medizin ist nicht unbedeutend. Alles dies gab oft Anregungen für die Bearbeitung des Bariumsulfats mit dem Ziel, Niederschläge ganz bestimmter Eigenschaften zu gewinnen.

Das Bariumsulfat diente aber vielleicht noch mehr als ein geeignetes Versuchsmaterial für das Studium verschiedener Fällungserscheinungen, bzw. Prozesse, die mit der Bildung der festen Phase, besonders der heteropolaren Kristalle, verbunden sind.

Die Untersuchung der Fällungsprozesse stellt eine schwierige Aufgabe dar, weil dieselben von einer großen Anzahl von Faktoren beeinflußbar und abhängig sind. Wir haben diese Faktoren in drei Gruppen eingeteilt: a) konstitutive, b) semikonstitutive und c) kolligative Faktoren (1). Während die Faktoren der beiden letzten Gruppen auch bei verschiedenen Systemen gleich oder ähnlich sein können (z. B. die Zahl und die Größe der Primärteilchen, die Ladungsdichte an deren Oberfläche oder die Dielektrizitätskonstante des Mediums usw.), sind die konstitutiven Faktoren in jedem System verschieden und spezifisch, so daß man infolgedessen gezwungen ist, jedes Fällungssystem für sich systematisch zu untersuchen.

In unserem Institut werden solche Untersuchungen durchgeführt, wobei wir, überall wo dies möglich ist, die gleiche Methode anwenden, um die Eigenschaften verschiedener Systeme besser vergleichen zu können. So haben wir bis jetzt ausführlich die Silberhalogenide (2) und das Silberphosphat (3) bearbeitet, während hier einige charakteristische Fällungserscheinungen am Bariumsulfat gezeigt werden sollen. Der eine von uns (B.T.) hat schon früher in mehreren Arbeiten die Prozesse der Adsorption, Okklusion und Peptisation am Bariumsulfat untersucht (4).

In dieser Arbeit werden Fällungserscheinungen des Bariumsulfats in statu nascendi in Wasser, Wasser-Äthanol- und Wasser-Aceton-Gemischen verschiedener Zusammensetzung beschrieben. Die Anwendung der gemischten Lösungsmittel zeigt im Gegenteil zum reinen Wasser ausgesprochene Vorteile. Die Löslichkeit des Bariumsulfats erniedrigt sich beträchtlich mit wachsender Konzentration des Äthanols oder Acetons. Die $BaSO_4$-Niederschläge in Alkohol zeigen keine Alterungserscheinungen (5), und die Geschwindig-

[1]) Mitteilung Nr. 53 aus dem physikalisch-chemischen Institut der naturwissenschaftlichen Fakultät, Zagreb.

keit der Rekristallisation wird mit wachsendem Äthanolgehalt immer kleiner (6). Weiterhin weisen die $BaSO_4$-Teilchen in Alkohol eine größere Ladung auf (7), wodurch die Teilchen auch beständiger sind. Mit steigender Konzentration des Alkohols wächst die Stabilität der kolloiden $BaSO_4$-Lösungen, sowie ihr Dispersitätsgrad (8). Zuletzt soll erwähnt werden, daß bei der Fällung des Bariumsulfats in statu nascendi in Wasser wegen Überlagerung verschiedener Prozesse keine gut reproduzierbare Resultate erhalten werden können, während die Reproduzierbarkeit in Äthanol- und Aceton-Lösungen befriedigend ist. Die Vorteile der Fällung des $BaSO_4$ in gemischten Lösungsmitteln haben auch schon eine Anwendung in der analytischen Praxis (9), wie auch beim Studium verschiedener Fällungserscheinungen (10), gefunden.

Beschreibung der Versuchsergebnisse

Die Fällung des Bariumsulfats erfolgte durch Vermischen der Metallsulfat-Lösung mit der Bariumsalz-Lösung.

Bei der Durchführung der Experimente verfuhren wir immer in gleicher Weise. Wie bereiteten eine ganze Fällungsserie vor, und zwar so, daß wir in einer Reihe von Eprouvetten je 5 ml der einen Fällungskomponente gleicher Konzentration (z. B. Na_2SO_4-Lösung) und in der zweiten Reihe der Eprouvetten je 5 ml der anderen Fällungskomponente (z. B. $BaCl_2$-Lösung), aber verschiedener Konzentrationen, hatten.

Der Inhalt von je einem Paar der Eprouvetten mit den beiden Fällungskomponenten wurde dann in der schon früher beschriebenen Weise vermischt und die entstandene Trübung zeitlich verfolgt (11). Gemessen wurde die Intensität des gestreuten Lichtes mit dem Trübungsmesser von Zeiss (in Verbindung mit dem Pulfrich-Photometer). In der Regel wurden die Trübungen in Eprouvetten bestimmt; nur wenn die Systeme sehr trüb waren, haben wir Planküvetten von 2 mm Schichtdicke angewendet. Im letzteren Falle ist es notwendig gewesen, die erhaltenen Zahlen umzurechnen. Die tyndallometrischen Werte sind als absolute Trübungswerte (Sauersche Werte) (12) in die graphischen Darstellungen eingetragen. Wenn außer den beiden Fällungskomponenten noch eine weitere Komponente zugesetzt werden sollte (z. B. der Neutralelektrolyt), dann erfolgte dies so, daß dieser Zusatz der einen Fällungskomponente beigemischt wurde, wobei man alles wieder auf das genaue Volumen von 5 ml abstimmte. Alle Konzentrationen sind auf das Endvolumen nach dem Vermischen der Fällungskomponenten, d. h. auf 10 ml, berechnet. Der Alkohol- und Acetongehalt ist in Gewichtsprozenten angegeben. Bei den Fällungen in gemischten Lösungsmitteln wurden alle Salzlösungen im gewünschten Alkohol- oder Acetongemisch vorbereitet und nachher je nach Bedarf mit gleichen Alkohol-Wasser- oder Aceton-Wassergemischen verdünnt.

Die Vorteile der angewandten Methode sind mehrere. Erstens ermöglicht diese Methode eine kinetische Verfolgung der Fällungsprozesse, weiterhin kann in relativ kurzer Zeit eine ziemlich große Zahl der Systeme bearbeitet werden, wodurch viele Fehler vermieden werden, und zuletzt ist sehr leicht möglich, die annähernde Größe der Teilchenradien aus dem tyndallometrischen Dispersitätsquotienten (DQ_T) zu bestimmen (13).

Zur Verwertung der abgelesenen Trübungen dienen am besten die sogenannten typischen Fällungskurven. Diese weisen bei verschiedenen Fällungssystemen sehr charakteristische Gänge auf, so daß sie für die Charakterisierung solcher Systeme sehr

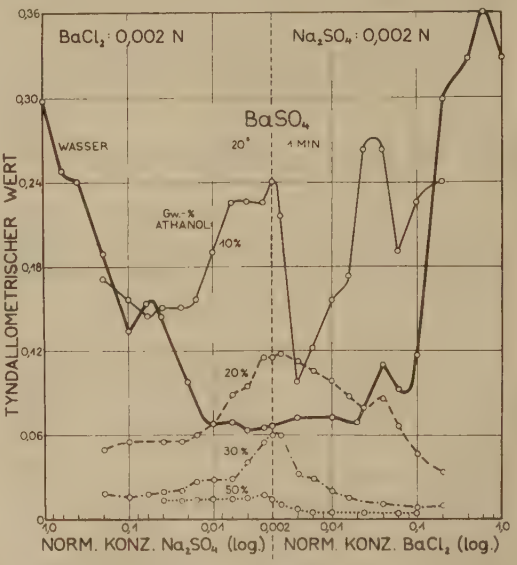


Abb. 1. Die typische Fällungskurve des Bariumsulfats in Wasser und in 10, 20, 30 und 50% Äthanol. 1 Minute nach dem Vermischen der Fällungskomponenten (Na_2SO_4 und $BaCl_2$). Die Konzentration der fällungsbestimmenden Komponente ist immer 0,002 normal gewesen

nützlich gebraucht werden können. Die typische Fällungskurve erhält man, wenn die Trübung eines Fällungssystems in einer bestimmten Zeit in Abhängigkeit von der Konzentration der einen Fällungskomponente aufgetragen wird, während die Konzentration der anderen Fällungskomponente konstant gehalten wird. Diese Kurven unterscheiden sich demnach von den von Weimarnschen Fällungskurven.

Die Abb. 1 stellt solche typische Fällungskurven für das Bariumsulfat in Wasser und in 10, 20, 30 und 50% Äthanol dar. Die Trübungen sind 1 Minute nach dem Vermischen der Fällungskomponenten gemessen. Die Konzentration der fällungsbestimmenden Komponente ist 0,002 normal, so daß die „Konzentration" des entstandenen Barium-

sulfats in diesem Falle höchstens 1 Millimol/l sein konnte. – Schon ein oberflächlicher Blick auf dieses Bild zeigt, wie verschieden sich das Bariumsulfat in Wasser und im Wasser-Äthanol-Medium verhält. Während sich in Wasser zwei Maxima entwickeln, das eine bei großem Überschuß der Sulfatkomponente und das zweite bei der entsprechenden Konzentration der überschüssigen Bariumkomponente, entfaltet sich in alkoholhaltigen Lösungen nur ein Maximum, und zwar im Gebiete der Äquivalenzkonzentrationen der beiden Fällungskomponenten.

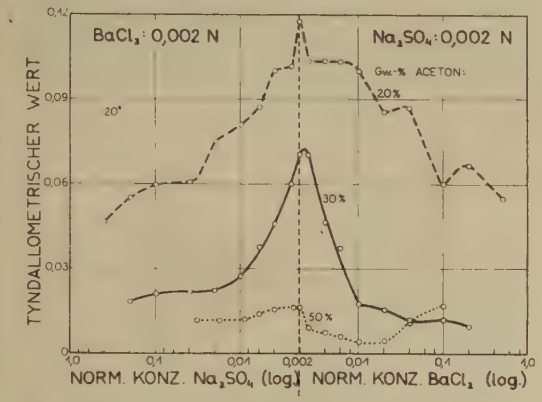


Abb. 2. Die typische Fällungskurve des Bariumsulfats in 20, 30 und 50% Aceton. Alle anderen Versuchsbedingungen sind gleich wie in der Abb. 1 gewesen

In der Abb. 2 sind die typischen Fällungskurven des Bariumsulfats in 20, 30 und 50% Aceton-Lösungen angegeben. Wenn diese mit den entsprechenden Kurven der Abb. 1 verglichen werden, kann man feststellen, daß die Effekte in Wasser-Äthanol- und Wasser-Aceton-Gemischen gleicher Zusammensetzung fast vollkommen gleich sind. (Wir wollen bemerken, daß in der Abb. 2 die Einheit auf der Ordinate doppelt so groß wie in der Abb. 1 gewählt wurde.)

Wir hatten auch Fällungskurven mit niedrigeren und höheren Konzentrationen der fällungsbestimmenden Komponente ermittelt, wobei wir analoge Kurvengänge erhielten, die, was selbstverständlich ist, entsprechend kleinere bzw. größere absolute Trübungen aufwiesen.

Die Trübungen sind sehr wenig zeitabhängig gewesen. In den meisten Fällen hatten wir die gleiche Trübung in der 1., 10. und 60. Minute festgestellt. Die Trübung wurde in demselben System kleiner, wenn sich der $BaSO_4$-Niederschlag zum Boden zu setzen begann, und das erfolgte nach einer bestimmten Zeit, die von der Masse des Niederschlages und von dem Alkohol-(Aceton-)Gehalt abhängig war. Das Zum-Boden-Setzen der Niederschläge begann immer früher in Systemen, die die Sulfatkomponente im Überschuß hatten (linke Seite der Fällungskurven in den Abb. 1 und 2).

Besonders ausgeprägt zeigt sich das Fällungsmaximum bei 30% Äthanol bzw. Aceton. Darum haben wir es auch etwas eindringlicher untersucht. Erstens haben wir statt $BaCl_2$ das Bariumnitrat als Fällungskomponente verwendet; dabei konnten wir keine großen Unterschiede feststellen. Dann

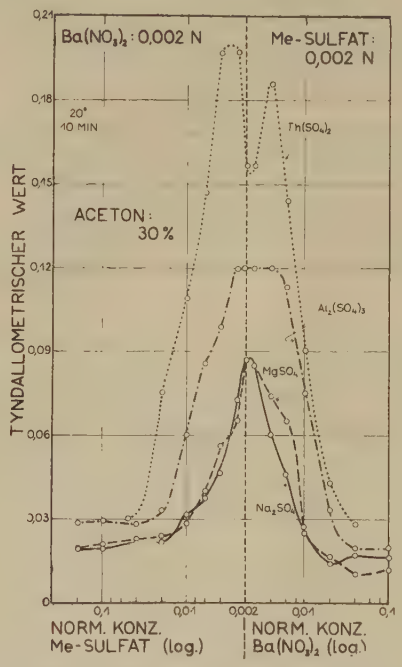


Abb. 3. Der Einfluß des Kations der Sulfatkomponente auf das isoelektrische Maximum des Bariumsulfats in 30% Acton

haben wir den Einfluß des Nebenions der Sulfatkomponente geprüft, und es zeigten sich sehr offensichtliche Effekte (Abb. 3). Je höher die Wertigkeit des Metallions der Sulfatkomponente war, desto breiter und höher entwickelte sich das Maximum[2]).

Aus den Abb. 1–3 ist es klar ersichtlich, daß das Maximum nicht vollkommen symmetrisch ist. Dies kommt noch besser zum

[2]) Es muß hier bemerkt werden, daß die Thoriumsulfatlösungen in 30% Aceton schon eine gewisse Trübung aufweisen, die von der Konzentration des gelösten Salzes abhängig ist. Wir haben deswegen parallel mit den Fällungsexperimenten auch die Trübung der Blindproben (ohne Bariumnitrat) gemessen und diese Werte von der eigentlichen Trübung des Fällungssystems abgezogen. Obwohl dieses Experiment nicht einwandfrei ist, wird die Größenordnung der Trübungen im Maximum richtig sein.

Vorschein, wenn die Konzentration der fällungsbestimmenden Komponente niedriger wird. Die Trübungen sind immer höher an der Seite des Ba^{++}-Gradienten mit der Ausnahme des 50%igen Äthanols und Acetons, wo die Verhältnisse umgekehrt liegen.

Die Teilchengröße hängt von dem Konzentrationsverhältnis der Fällungskomponenten, sowie von dem Alkohol-(Aceton-)Gehalt des Mediums ab. In dem ersten Falle konnten wir keine genaue Regelmäßigkeit feststellen, während die Teilchen im Äquivalenzgebiet mit wachsender Alkohol-(Aceton-)Konzentration kleiner werden. So konnten folgende annähernde mittlere Teilchenradien für Systeme der Abb. 1 und 2 berechnet werden (DQ_T-Methode):

Tabelle 1

Alkohol (Aceton) Gehalt	Teilchenradien in mμ
0% (reines Wasser)	$\sim$ 235 mμ
20%	215—220
30%	160—185
50%	140—160

Die Teilchen sind im Maximum immer am größten gewesen.

Die elektrophoretischen Messungen haben gezeigt, daß das im Überschuß von Bariumionen gefällte Bariumsulfat immer positiv, während es im Überschuß von Sulfationen immer negativ geladen war.

Nachdem wir die allgemeine Fällungskurve des Bariumsulfats ermittelt hatten, versuchten wir auch, Systeme, die Trübungsminima aufwiesen, zu präzipitieren. Um dies zu erreichen, hatten wir Neutralelektrolyte in verschiedenen Konzentrationen den Fällungskomponenten zugesetzt. In Wasser konnten wir keine weitere Fällung hervorrufen: die Systeme im Minimum sind auch weiterhin stabil geblieben. In Äthanol- und Aceton-Medien riefen die Neutralelektrolyte die Fällung der sonst stabilen $BaSO_4$-Systeme hervor. Die Abb. 4 zeigt so ein Beispiel mit positiven Solen in 30% Äthanol, wo die präzipitierende Wirkung den Anionen zuzuschreiben ist. Es wurden immer Kaliumsalze unter sonst vollkommen gleichen Fällungsbedingungen angewandt. In der Abb. 5 haben wir ein weiteres Beispiel mit negativen $BaSO_4$-Solen, auch in 30% Äthanol, wo die Fällung durch den Zusatz von $NaNO_3$, $Zn(NO_3)_2$ und $Al(NO_3)_3$ hervorgerufen wurde. Bei diesen Versuchen wurde das Kation der Sulfatkomponente mit dem Kation des zugesetzten Elektrolyten gleich gewählt, so daß längs der Abszisse die Summe der Me-nitrat-

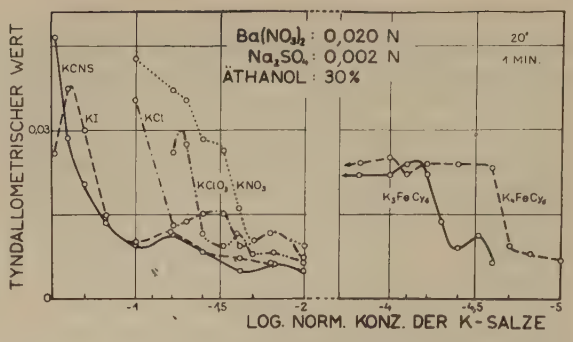


Abb. 4. Der Einfluß der Neutralelektrolyte auf die Fällung des Bariumsulfats in Äthanol-Lösung. 1-Minuten-Konzentrations-Tyndallogramme des Systems: $Ba(NO_3)_2$ (0,020 normal) — Na_2SO_4 (0,002 normal) — Äthanol (30 Gew.-%) — Neutralelektrolyt (Gradient). Die $BaSO_4$-Teilchen sind positiv, so daß als Gegenion die Anionen wirken

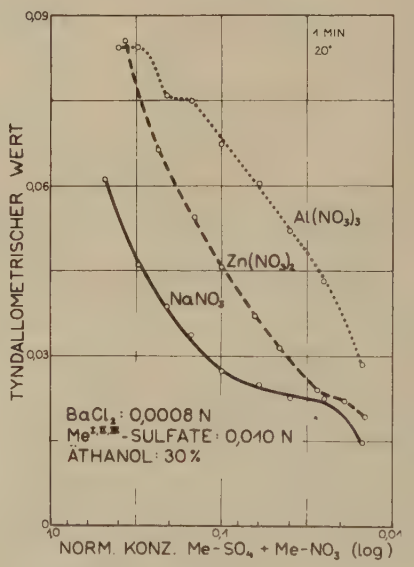


Abb. 5. Der Einfluß von Kationen auf die Fällung des negativen Bariumsulfats in Äthanol-Lösung. Das Kation der Sulfatkomponente ist immer gleich mit dem Kation des zugesetzten Elektrolyten gewesen. Die Konzentrationen der Komponenten sind aus der Abbildung zu entnehmen. Auf der Abszisse ist die Summe der Kationenkonzentration der Me-sulfat- und Me-nitrat-Komponente aufgetragen. 1-Minuten-Konzentrations-Tyndallogramm

und Me-sulfat-Konzentrationen aufgetragen ist.

Die Abb. 6 zeigt den Einfluß des Konzentrationsverhältnisses der beiden Fällungskomponenten auf die Fällung des negativen Bariumsulfats in Natriumnitrat-Medium. Es ist ersichtlich, daß, je höher die Konzentration der überschüssigen Sulfatkomponente (des potentialbestimmenden Ions) ist, desto weiter sich die Kurven in der Richtung im-

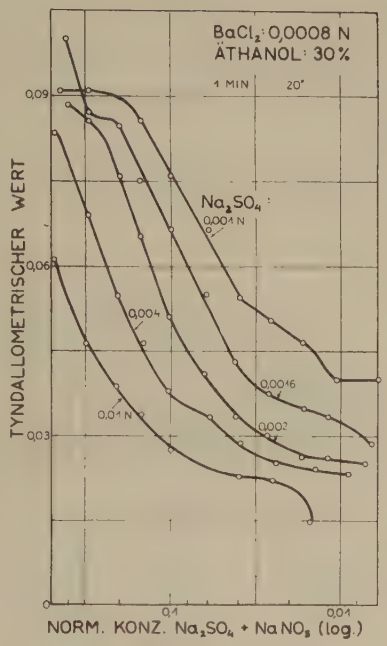


Abb. 6. Der Einfluß der Konzentration der überschüssigen Fällungskomponente (Na_2SO_4) auf die Fällungskurven des Bariumsulfats in 30% Äthanol. Die Fällung ist durch den Zusatz von Natriumnitrat hervorgerufen. Die Konzentration der Bariumchlorid-Komponente ist überall dieselbe (0,0008 normal), während jede Kurve einer anderen Na_2SO_4-Konzentration entspricht. An der Abszisse ist die Summe der Konzentrationen von Na_2SO_4 und $NaNO_3$ (Gradient) aufgetragen. 1-Minuten-Konzentrations-Tyndallogramm

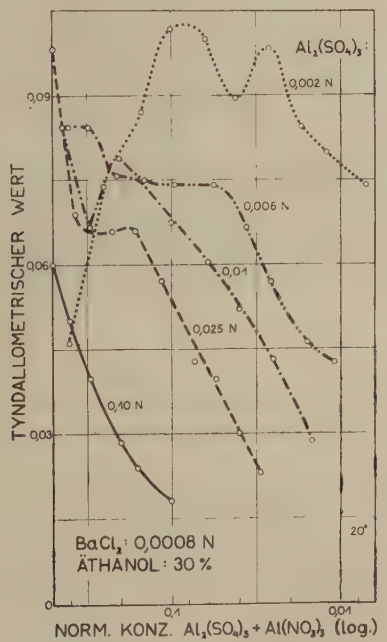


Abb. 7. Dasselbe wie in der Abb. 6, nur wurde als Sulfatkomponente das Aluminiumsulfat und als Neutralelektrolyt das Aluminiumnitrat verwendet

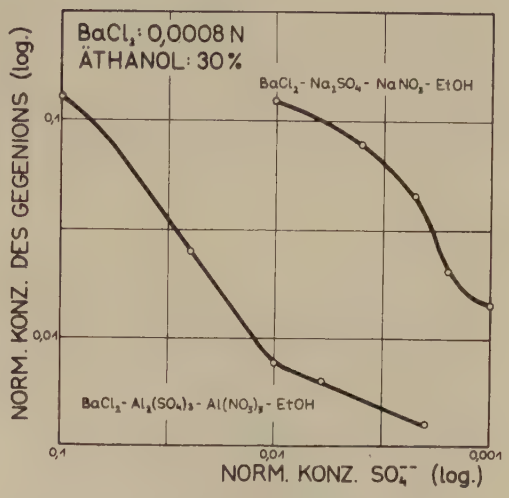


Abb. 8. Die Beziehung zwischen der Konzentration der überschüssigen Fällungskomponente (SO_4^{--}, das potentialbestimmende Ion) und der kritischen Konzentration des Gegenions für das Fällungssystem: $BaCl_2$ (0,0008 normal) — Na_2SO_4 bzw. $Al_2(SO_4)_3$ (variiert, Abszisse) — $NaNO_3$ bzw. $Al(NO_3)_3$ (Ordinate) — Äthanol (30%). Die Daten sind aus den Abb. 6 und 7 entnommen

mer höherer Na^+-Konzentrationen verschieben. Ähnlich verhalten sich auch die $BaSO_4$-Systeme, wenn statt Natriumnitrat das Aluminiumnitrat zugesetzt wird (Abb. 7). Die Verschiebung der Kurven nach höheren Konzentrationen des Gegenions (Al^{+++}) mit wachsender Konzentration des potentialbestimmenden Ions (SO_4^{--}) ist im letzteren Falle noch stärker. Die Abb. 8 gestattet es, die Resultate der Abb. 6 und 7 zu vergleichen. Längs der Abszisse sind die Konzentrationen der Sulfatkomponente und längs der Ordinate die entsprechenden charakteristischen Fällungswerte der Gegenionen aufgetragen. Die letzteren Werte erhielten wir durch Extrapolation auf Null-Wert der Trübung der Tangente, die am steilsten Teil der Kurve gezogen wird. Als Null-Wert der Trübung nahmen wir denjenigen, der erhalten wurde, nachdem die Trübung desselben Systems ohne den zugesetzten Elektrolyten abgezogen wurde.

Zuletzt wollen wir ganz besonders betonen, daß beim Zusatz des Neutralelektrolyten eine sehr ausgesprochene Rolle dem Nebenion zukommt. Wir konnten feststellen, daß z. B. die Kurven für die Systeme: $BaCl_2$ (Überschuß)—Na_2SO_4—Aceton oder Äthanol-Neutralelektrolyt verschieden verlaufen, wenn als Neutralelektrolyt statt Kaliumchlorid das Magnesiumchlorid angewandt wurde. Das Magnesiumchlorid ist wesentlich wirksamer gewesen. Ebenso unterscheiden sich die Fäl-

lungskurven der Systeme: K_2SO_4 (Überschuß)-$BaCl_2$-Äthanol oder Aceton-Neutralelektrolyt, wenn KNO_3 oder KCl als die letzte Komponente zugesetzt waren. Der Einfluß der Nebenionen hängt von deren Valenz, aber auch von anderen Eigenschaften ab.

Diskussion

In der Einführung haben wir erwähnt, daß für die Charakterisierung der Fällungssysteme die typischen Fällungskurven sehr geeignet sind. Die Abb. 1 ist schon ein gutes Beispiel für unsere Behauptung gewesen, denn die Fällungskurven in Wasser und

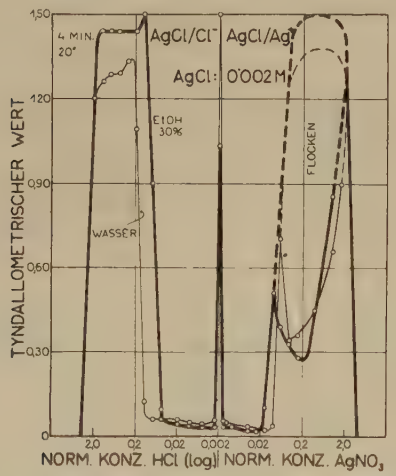


Abb. 9. Die typische Fällungskurve des Silberchlorids in Wasser und 30% Äthanol. Die Konzentration der fällungsbestimmenden Komponente: 0,002 normal

Alkohol zeigten große Unterschiede, die wir noch zu erklären versuchen werden. Die Abb. 9 soll uns noch deutlicher bestätigen, wie die typische Fällungskurve für einzelne Systeme charakteristisch sein kann. Es handelt sich um die Fällungskurve des Silberchlorids in Wasser und 30% Äthanol[3]). Wie bekannt, haben das Bariumsulfat und das Silberchlorid annähernd gleiche Löslichkeitsprodukte, und obwohl die Konzentration der fällungsbestimmenden Komponente in den Abb. 1 und 9 gleich groß gewählt wurde, erweisen sich die typischen Fällungskurven der beiden Systeme als grundsätzlich verschieden. Diese Verschiedenheit ist in erster Linie mit dem Prozeß der Nukleation verbunden. Die Bildung der Kerne hängt ganz besonders von den konstitutiven Faktoren des Niederschlages und des Mediums ab. Beim Bariumsulfat werden wenig Kerne gebildet, die weiter direkt oder indirekt (durch Sammelkristallisation) zu Primärpartikeln wachsen, während beim Silberchlorid viele Kerne entstehen, die in stark geladene Primärteilchen übergehen.

Wir haben schon öfter hervorgehoben, daß es beim Studium der Fällungserscheinungen besonders wichtig ist, die verschiedenen Fällungsmaxima unterscheiden zu können. Die Maxima an den Fällungskurven der Silberhalogenide (Kristallisations-, Konzentrations-, Übergangs- und isoelektrisches Maximum) haben wir früher ausführlich beschrieben und erklärt (14).

Nun wollen wir die Fällungsmaxima der $BaSO_4$-Fällungskurve diskutieren. Die Fällungskurve des Bariumsulfats in Wasser (Abb. 1) weist zwei Maxima auf, die nach gezeigten Eigenschaften der Systeme keinem der früher beschriebenen Maxima entsprechen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß in diesem Falle die Primärteilchen sehr schnell wachsen, wobei die Umgebung bald sehr arm an dem Elektrolyten wird. Die Ladung an der Oberfläche der Primärteilchen ist gegenüber der Lösung klein, wodurch es leicht zu einer Aggregation kommen kann, die dann von einem Kristallverwachsen gefolgt wird (Tammann-Reifung). Die so entstandenen Fällungsmaxima sind demnach gemischten Charakters (primär und sekundär zugleich), und man könnte sie als Aggregationsmaxima beschreiben. Das Gebiet der niedrigen Trübungen (in der Umgebung der Äquivalenzkonzentrationen der Fällungskomponenten) stellt sehr stabile übersättigte Lösungen dar, die nur teilweise kristallisieren und die man nur sehr schwer oder überhaupt nicht zur weiteren Fällung bringen kann.

Die Fällungskurven in Äthanol und Aceton zeigen ein ausgeprägtes isoelektrisches (Äquivalenz-)Maximum. Die große Ähnlichkeit der Effekte in Äthanol und Aceton war auch zu erwarten, da sich die Dielektrizitätskonstanten (DK) der verwendeten Gemische nur wenig unterscheiden. So z. B. ist DK der 30%igen Aceton-Lösung 62,7, und dieselbe DK zeigt eine Äthanol-Lösung, die 29,6%ig ist.

Die gezeigte Abhängigkeit der Teilchengröße von der Alkohol-(Aceton-)Konzentration (Tab. 1) ist eine Folge der Verminderung der Löslichkeit des Bariumsulfats mit der Erhöhung des Anteiles des organischen Lösungsmittels im Fällungsmedium.

An beiden Seiten des isoelektrischen Maximums (in Gebieten der größeren Überschüsse der einen Fällungskomponente) haben wir

[3]) Diese Abbildung verdanken wir Herrn Dr. J. Kratohvil aus unserem Laboratorium.

Trübungsminima. Da die Unterschiede in der Größe der Teilchen im Maximum und Minimum nicht wesentlich sind, muß man schließen, daß in den Gebieten der Trübungsminima die Fällungsmasse nicht vollkommen ausgeschieden ist. Als Ursache kann entweder die Komplexlöslichkeit des Bariumsulfats im Überschuß der einen Fällungskomponente

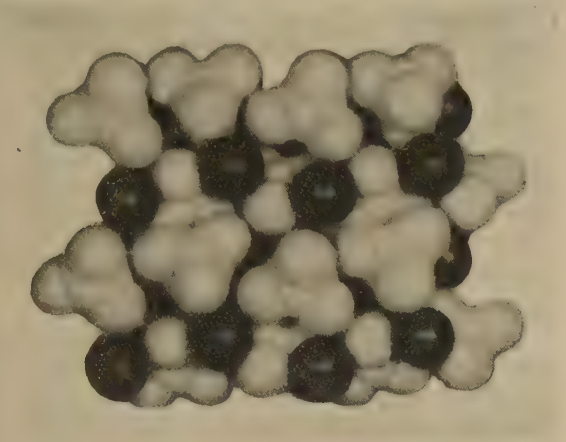


Abb. 10. Die Oberflächenstruktur der 010-Fläche von vier Elementarzellen des Bariumsulfats. Photographie des Modells

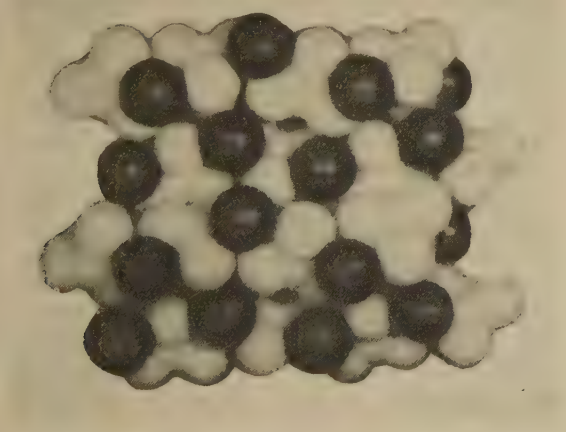


Abb. 11. Gleiche Oberfläche wie in der Abb. 10, wenn 6 Ba-Ionen adsorbiert sind

oder die Bildung einer großen Anzahl von, stark geladenen Primärteilchen, die nicht weiter wachsen können, angenommen werden. Von Weimarn hat gezeigt, daß sich das $BaSO_4$ in 50%igem Äthanol ziemlich stark komplex auflösen kann (15). Da sich aber dieselben Systeme, die an der typischen Fällungskurve in gemischten Lösungsmitteln Trübungsminima zeigen, durch den Zusatz von Neutralelektrolyten ausscheiden lassen, ist die Voraussetzung des Vorhandenseins der Primärpartikeln weit mehr gerechtfertigt, wobei die Komplexlöslichkeit nur eine untergeordnete Rolle spielen kann.

Der erwähnte Effekt, daß sich die negativ geladenen Teilchen (im Überschuß von SO_4^{--}) früher zum Boden setzen als die positiv gela-

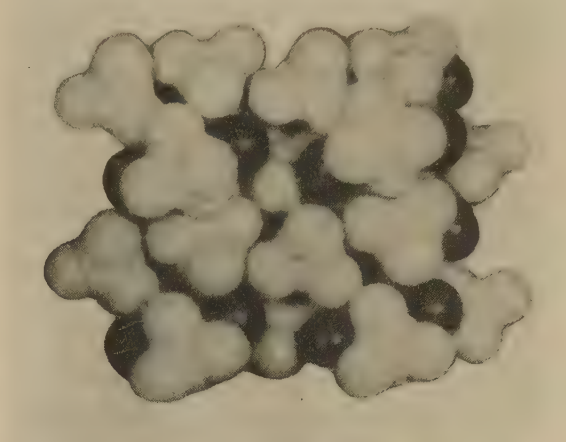


Abb. 12. Gleiche Oberfläche wie in der Abb. 10, wenn 4 SO_4-Ionen adsorbiert sind

denen (im Überschuß von Ba^{++}), kann genau so erklärt werden wie der Unterschied in der Peptisierbarkeit der positiv und negativ geladenen $BaSO_4$-Teilchen (16). Es ist nämlich die räumliche Verteilung der adsorbierten SO_4^{--} und Ba^{++} als potentialbestimmenden Ionen, wegen der sehr verschiedenen Größe und Form dieser Ionen, sowie der Form und der räumlichen Eigenschaften der Oberfläche, vollkommen andersartig. Dies läßt sich sehr schön an Modellen zeigen (Abb. 10–12). Die Photographie des Modells der Abb. 10 stellt die Kristallstruktur des Bariumsulfats an der Oberfläche 010, die vier Elementarzellen von $BaSO_4$ enthält, dar. Das Modell ist auf Grund der veröffentlichten Daten über die Kristallstruktur des Bariumsulfats aufgebaut (17). Die Abb. 11 zeigt die gleiche Oberfläche, wenn 6 Bariumionen, und die Abb. 12, wenn 4 Sulfationen adsorbiert sind. Der Unterschied ist sehr offensichtlich. Die großen SO_4^{--} laden sehr stark die Oberfläche auf, bilden dabei ein ausgesprochen negatives Feld, so daß sich die Oberfläche mit einer großen Attraktivität für die Kationen der Elektrolytlösung auszeichnet. Die adsorbierten Kationen ermöglichen ein Zusammenballen der Teilchen, so daß Flocken entstehen, die sich leicht absetzen und schwer pepti-

sieren. Wenn Ba-Ionen im Überschuß sind, haben wir wegen der besonderen Verteilung der potentialbestimmenden Ionen eine kleine Attraktivität für Anionen, so daß die adsorbierten Ba-Ionen die Agglomeration verhindern bzw. die Peptisation fördern.

Diese Beispiele zeigen sehr deutlich, daß bei den Fällungserscheinungen die stereometrischen Faktoren eine wichtige Rolle spielen und daß dieselben bei der Erklärung dieser Erscheinungen nicht ausgelassen werden dürfen.

Zuletzt wollen wir auch den Einfluß der Neutralelektrolyte erklären. Die Existenz der Primärteilchen bei der Bildung des Bariumsulfats ist auch in der letzten Zeit wieder bewiesen worden (18). Es ist offensichtlich, daß die Zugabe der Neutralelektrolyte die Aggregation dieser Primärpartikeln verursachen. Man dürfte jedoch hier nicht diesen Effekt einfach als Koagulation bezeichnen, und zwar aus folgenden Gründen: a) die Valenz der Gegenionen spielt nicht immer die ausschlaggebende Rolle (was in Widerspruch mit der bekannten Schulze-Hardyschen Regel steht), b) die Größe der Gegenionen ist ohne Einfluß und c) der Einfluß der Nebenionen ist außerordentlich stark. Bei der „reinen" Koagulation kommt die Größe der Gegenionen klar zum Vorschein (19), während der Einfluß der Nebenionen verschwindend klein ist. Auch ein Vergleich der Abb 8. dieser Arbeit mit den Abb. 4, 5 und 6 der Arbeit (20) zeigt, wie die Unterschiede in der reinen Koagulation der Silberhalogenide und der „Koagulation" des Bariumsulfats groß sind.

Aus der Abb. 4 läßt sich jedoch erkennen, daß innerhalb einer Valenzgruppe der Gegenionen große Unterschiede in deren Fällungswirkung bestehen. Wenn diese Reihenfolge der Anionen mit deren Adsorptionsfähigkeit am Bariumsulfat verglichen wird, ist es leicht festzustellen, daß eine gute Parallelität herrscht. Die Adsorption der Anionen am Bariumsulfat wurde schon öfter bestimmt, und wir werden hier die Resultate einiger Autoren wiedergeben. So fanden Weiser und Sherrick (21):

$Fe(CN)_6^{4-} > NO_3^- > NO_2^- > ClO_3^- > MnO_4^-$
$> Fe(CN)^{3-} > Cl^- > Br^- > CN^- > SCN^- > J^-$,

Ting-Ping Chao und Mitarb. (22):

$NO_3^- > ClO_3^- > Fe(CN)_6^{4-} > Fe(CN)^{3-} > NO^-$
$> CNS^- > Cl^- > Br^-$,

Nichols und Smith (23):

$NO_3^- > NO_2^- > ClO_3^- > Cl^- > MnO_4^- > Br^-$
$> CN^- > CNS^- > J^- > Fe(CN)_6^{4-}$
$> Fe(CN)_6^{3-}$.

Die Reihen sind in abfallender Adsorptionsfähigkeit angegeben und, wie man leicht feststellen kann, zeigt die Reihenfolge (ausgenommen die mehrwertigen Eisencyanide) keine wesentliche Unterschiede.

Kolthoff und MacNevin (24) haben die Adsorption der Anionen am Bariumsulfat in 50%igem Äthanol gemessen und gefunden, daß die Adsorptionsfähigkeit der Anionen in gleicher Reihenfolge wie in Wasser abnimmt:

$BrO_3^- > Formiat^- > NO_3^- > ClO_4^- > Cl^-$
$> Br^- > J^- > CNS^-$.

Für die Koagulationsfähigkeit der Anionen am $BaSO_4$ ergibt sich aus der Abb. 4 diese Reihe:

$Fe(CN)_6^{4-} > Fe(CN)_6^{3-} > NO_3^- > ClO_3^- > Cl^-$
$> Br^- > J^- > CNS^-$.

(Die Koagulationskurve des Kaliumbromids ist in der Abb. 4 nicht eingezeichnet.)

Diese Reihe stimmt ausgezeichnet mit der Adsorptionsreihe der gleichen Anionen überein, mit Ausnahme der Eisencyanide. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, daß sich bei der Fällungswirkung der Neutralelektrolyte am $BaSO_4$ die Koagulations- und Adsorptionseffekte überlagern. Innerhalb einer Wertigkeitsgruppe ist die Adsorptionsfähigkeit dominierend, während die Wertigkeit der Gegenionen auch einen (wenn auch nicht immer gleich großen) Einfluß ausübt (vgl. Abb. 4 und 5).

Die starke Wirkung der Nebenionen, die wir erwähnt haben, steht in Verbindung mit den beschriebenen stereometrischen Eigenschaften des Bariumsulfats.

Das $BaSO_4$-Fällungssystem stellt ein Beispiel der komplexen Fällungserscheinungen dar, bei denen, neben anderen Einflüssen, auch die stereometrischen Elemente der Ultramikrostruktur an der Oberfläche und in der methorischen Schicht eine sehr bedeutende, wenn nicht auch die ausschlaggebende Rolle spielen.

Zusammenfassung

Es wurden die Fällungserscheinungen des Bariumsulfats in statu nascendi in Wasser und in Wasser-Äthanol- und Wasser-Aceton-Gemischen verschiedener Zusammensetzung tyndallometrisch untersucht. Zur Charakterisierung der Fällungssysteme diente die sog. typische Fällungskurve, welche erhalten wird, wenn die Trübung in Abhängigkeit von der Konzentration der einen Fällungskomponente aufgetragen wird, während die Konzentration der anderen Fällungskomponente konstant ist.

Die typische Fällungskurve des $BaSO_4$ in Wasser weist zwei Fällungsmaxima auf, die als Aggregationsmaxima bezeichnet werden. In gemischten Lösungsmitteln entwickelt sich nur das sog. isoelek-

trische Maximum, das am besten in 30%igen Alkohol- bzw. Acetonlösungen ausgeprägt ist.

Die Fällungssysteme, die an der typischen Fällungskurve Trübungsminima aufweisen, sind in Wasser unempfindlich gegen einen Zusatz von Neutralelektrolyten. In gemischten Lösungsmitteln lassen sich diejenigen Systeme, welche in größeren Überschüssen einer der Fällungskomponenten Trübungsminima zeigen, durch einen Zusatz von Neutralelektrolyten fällen. Es werden Beweise angeführt, daß dieser Prozeß nicht als reine Koagulation betrachtet werden darf; die Adsorption der Gegenionen übt dabei einen bedeutenden Einfluß aus. Es konnte festgestellt werden, daß die Adsorptionsreihe der Anionen genau mit der Fällungswirkung derselben Ionen an positiven $BaSO_4$-Solen übereinstimmt.

Die Ursachen verschiedener Fällungserscheinungen am Bariumsulfat, die experimentell gefunden sind, werden diskutiert. Besonders wurde hervorgehoben, daß die stereometrischen Faktoren bei den Fällungsprozessen eine sehr wichtige Rolle spielen.

Schrifttum

1) Težak, B., E. Matijević, K. F. Schulz, M. Mirnik und V. B. Vouk, Discussions Faraday Soc. **18**, 63 (1954).

2) Vgl. z. B.: Matijević, E. und B. Težak, Kolloid-Z. **125**, 1 (1952); B. Težak, E. Matijević, K. Schulz, M. Mirnik, J. Herak, V. B. Vouk, M. Slunjski, S. Babić, J. Kratohvil und T. Palmar, J. Phys. Chem. **57**, 301 (1953); B. Težak, E. Matijević, K. Schulz, J. Kratohvil, R. Wolf und B. Černicki, J. Colloid Sci., Suppl. **1**, 118 (1954); V. Stubičan und B. Težak, Kolloid-Z. **140**, 65 (1955); E. Matijević, Chimia **9**, (1955) im Druck.

3) Matijević, E. und B. Težak, Kolloid-Z. **136**, 74 (1954).

4) Težak, B., Glasnik hem. društva **3**, 25, 147 (1932); Z. physik. Chem. **A 175**, 284 (1936); **B 32**, 46, 52 (1936); Arhiv kem. **11**, 58 (1937); **19**, 9 (1947); **23**, 30 (1951).

5) Kolthoff, I. M. and G. E. Noponen, J. Am. Chem. Soc. **60**, 505 (1938).

6) Kolthoff, I. M. und W. M. MacNevin, J. Am. Chem. Soc. **58**, 499 (1936); I. M. Kolthoff und Ch. Rosenblum, J. Am. Chem. Soc. **57**, 597 (1935).

7) Ruyssen, R. G., J. Phys. Chem. **44**, 265 (1940).

8) von Weimarn, P. P., Reports of the Imp. Ind. Res. Inst. Osaka, **12**, No. 5 (1931).

9) Vgl. z. B.: Y. u. A. Klyachko und N. P. Kondratyuk, Zavodskaya Lab. **13**, 901 (1947); I. V. Tananaev und N. A. Rudnev, Zhur. Anal. Kim. **5**, 82, 281 (1950).

10) von Weimarn, P. P., Die Allgemeinheit des Kolloidzustandes (Dresden und Leipzig, 1925); Reports of the Imp. Ind. Res. Inst. Osaka, **1931**; I. M. Kolthoff und W. M. MacNevin, J. Am. Chem. So. **58**, 725 (1936).

11) Težak, B., E. Matijević und K. Schulz, J. Phys. u. Coll. Chem. **55**, 1558 (1951).

12) Sauer, H., Z. techn. Physik **12**, 148 (1931).

13) Težak, B., Kolloid-Z. **74**, 16 (1936); Z. physik. Chem. **A 175**, 219 (1935); **A 190** 257 (1942).

14) Težak, B., Arhiv kem. **19**, 19 (1947) und Arbeiten zit. unter 2).

15) von Weimarn, P. P. und S. Ishii, Reports of the Imp. Ind. Res. Inst. Osaka **12**, No. 5 ,153 (1931).

16) Težak, B., Arhiv kem. **23**, 20 (1951).

17) Bragg, W. L., Atomic Structures of Minerals, S. 127 (New York 1937).

18) La Mer, V. K. und R. H. Dinegar, J. Am. Chem. Soc. **73**, 380 (1951); D. Turnbull, Acta Metallurgica **1**, 1084 (1953).

19) Težak, B., E. Matijević und K. F. Schulz, J. Phys. Chem. **59**, 769 (1955).

20) Težak, B., E. Matijević und K. Schulz, J. Phys. u. Colloid Chem. **55**, 1567 (1951).

21) Weiser, H. B., und J. L. Sherrick, J. Phys. Chem. **24**, 204 (1919).

22) Chao, Ting-Ping, Kung-Hsiang Hsiung und Yu-Liang Chu, J. Chinese Chem. Soc. **3**, 325 (1935), zit. nach Chem. Abstr. **30**, 2075^2 (1936).

23) Nichols, M. L. und E. C. Smith, J. Phys. Chem. **45**, 411 (1941).

24) Kolthoff, I. M. und W. M. MacNevin, J. Am. Chem. Soc. **58**, 1543 (1936).

Diskussion

M. Samec (Ljubljana, Jugoslavien): 1. Sind Sie von äquivalenten Mengen der reagierenden Ionen ausgegangen oder wurde die Äquivalenz später errechnet? 2. Sind die Modelle spekulativ oder auf Grund von Röntgendiagrammen gezeichnet?

J. H. Schulman (Cambridge, England): Opacity is dependant on the size, shape and concentration of the particles of the precipitate.

This will vary with p_H and nature of the precipitating salts, consequently different opacities can be obtained for equiconcentrations.

Are these effects measurable in your results?

A. Buzágh (Budapest, Ungarn): 1. Haben Sie die Morphologie der Niederschläge untersucht? — 2. Wir haben ganz ähnliche Untersuchungen ausgeführt und dabei haben wir ziemlich scharfe Konzentrationszonen feststellen können, innerhalb deren dieselben morphologischen Typen erscheinen.

R. Bartunek (Oberbruch/Rhld.): Besteht die Möglichkeit, daß die Hydratation der Ionen einen Einfluß auf den Mechanismus der Fällungsvorgänge ausübt?

Troelstra (Eindhoven, Holland): Ich möchte nicht wieder die ganze Diskussion erregen, die schon seit Jahren zwischen Herrn Matijević und Vertretern der holländischen Schule im Gange ist; ich will nur betonen, daß wir noch immer der Meinung sind, daß das Studium der Sole in statu nascendi die Deutung der Versuche, namentlich tyndallometrischer Experimente, unnötig erschwert. Wir zogen es immer vor, die Teilchen ruhig kristallisieren zu lassen und nachher die Sole zu dialysieren; wie interessant die Erscheinungen beim Entstehen übrigens auch sind. Aber ich möchte weiter darauf hinweisen, daß der Einfluß der Ladungsdichte auf die Koagulation beim Silberjodid bei ganz geringen Ladungsdichten eine Umkehrung zeigt, d. h. dann geht die Koagulation mit mehrwertigen Ionen rascher, je geringer die Aufladung ist. Ich meine, in den gezeigten Bildern gesehen zu haben, daß das beim $BaSO_4$ immer der Fall ist?

Aber das heißt, daß man andere Koagulationskräfte hinzuziehen muß als etwa Ionenpaarbildung, und ich möchte deshalb Herrn Matijević fragen, welches Bild er nun eigentlich von der Koagulation hat.

Schlußwort (mit 2 Abb.): E. Matijević (Zagreb):

Zu Samec: a) Die Fällungskomponenten wurden in äquivalenten Konzentrationen vorbereitet und dann

gleiche Volumina vermischt. — b) Die Modelle sind auf Grund von Röntgendiagrammen gebaut worden (vgl. Lit.-Ziff. 17).

Zu Schulman: From the effects mentioned in the comment, the size and the concentration of the particles may be detected by means of the experimental technique used. As the precipitation systems and the precipitation conditions are nearly the same it is probable that the shape of the particles does not change considerably. The $BaSO_4$-sols prepared were polydispersed and the mean particle radii were estimated by DQT-method (13). If the mean particle size of equiconcentrated systems does not differ much it is obvious that the differences in the light scattering intensities for the systems under consideration are due to the difference in concentration of the particles. Such examples we found when the concentration ratio of the mixed solvents was changed (Figs. 1 and 2 in the text).

Zu Buzágh: Die Morphologie der Niederschläge haben wir in dieser Arbeit nicht untersucht.

Zu Bartunek: Es scheint uns, daß die Hydratation der Ionen bei der reinen Elektrolytkoagulation der hydrophoben Kolloide eine untergeordnete Rolle spielt (19). Wenn aber die Fällungsvorgänge auch durch andere Prozesse (wie z. B. Ionenadsorption) beeinflußt werden oder die Fällungssysteme hydrophil sind, kann der Hydratation der Ionen ein wichtiger Einfluß zugeschrieben werden. Die Fällungsreihe der Anionen für das Bariumsulfat-Fällungssystem, die in der vorliegenden Arbeit angeführt ist, könnte auch, wenigstens teilweise, durch die verschiedene Ionenhydratation erklärt werden.

Zu Troelstra: Die Behauptung des Herrn Dr. Troelstra bezüglich der Sole in statu nascendi kann nicht als zutreffend angesehen werden. Wir konnten zeigen, daß die Koagulationseffekte der dialysierten Sole und der Sole in statu nascendi qualitativ und quantitativ übereinstimmen, wenn die Resultate in gleicher Darstellungsweise gegeben werden. Als Beispiel zwei Abbildungen, die K. F. Schulz schon veröffentlicht hat (25), dienen. Abb. 1 (s. unten) stellt unsere Resultate und die Abb. 2 die Resultate der holländischen Schule (26) dar. Es ist auch nicht schwer, eine Erklärung für dieses so ähnliche Verhalten der dialysierten Sole und Sole in statu nascendi zu geben. Bei der Arbeit mit dialysierten Solen erhält man zuletzt schwach geladene Teilchen. Wenn diesen eine Ladung erteilt werden soll, geschieht dies durch die Zugabe von einen Elektrolyten der das potentialbestimmende Ion enthält. Es ist nun äußerst schwer zu glauben, daß dabei die Oberfläche nur einfach aufgeladen wird, während das ganze System sonst unverändert bleibt. Dies ist noch unwahrscheinlicher dann, wenn durch die Zugabe der konstitutiven Ionen eine Umladung des Sols erzwungen wird. Die Eigenschaften der Teilchenoberflächen der so frisch aufgeladenen Sole wird sehr ähnlich der frisch vorbereiteten Sole (in statu nascendi) sein.

Weiterhin möchte ich erwähnen, daß wir betreffend der Beziehung der Koagulationswerte zu der Ladungsdichte der Solteilchen die gleiche Erfahrung haben, auf die auch Herr Troelstra hingewiesen hat. Es ist aber nicht notwendig, andere Koagulationskräfte hinzuzuziehen, um diese Effekte zu erklären, wie es der Herr Diskussionsredner behauptet. Eine Erklärung ergibt sich auch aus der Koagulationstheorie von Težak (27).

25) Schulz, K. F. und B. Težak, Arhiv kem. **26**, 187 (1954).

26) Kruyt, H. R. und M. A. M. Klompé, Kolloid-Beihefte **54**, 484 (1943).

27) Težak, B., Discussions Faraday Soc. **18**, 194 199 (1954).

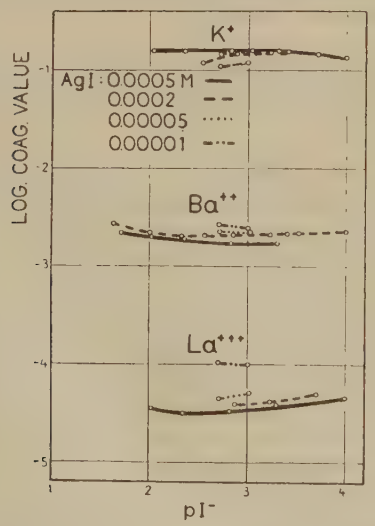


Abb. 1. Koagulationswerte des Kalium-, Barium- und Lanthannitrats für das Silberjodid-Sol in statu nascendi bei verschiedenen Konzentrationen des potentialbestimmenden Ions (J^-)

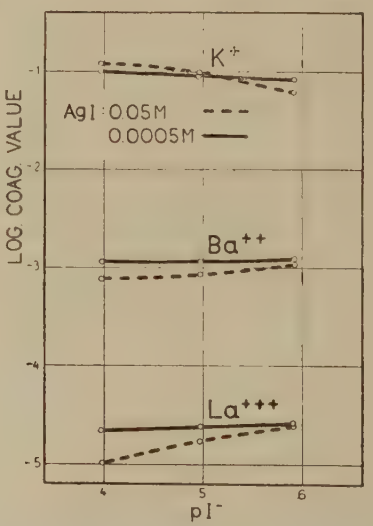


Abb. 2. Koagulationswerte des Kalium-, Barium- und Lanthannitrats für das dialysierte Silberjodid-Sol bei verschiedenen Konzentrationen des potentialbestimmenden Ions (J^-). Gezeichnet nach den Daten von Kruyt und Klompé (26)

Aus dem Indonesischen Kautschuk-Forschungs-Institut Bogor/Java (Indonesien)

Sekundäre Teilchen als Bauprinzip der dispersen Phase kolloider Systeme

Vorläufige Mitteilung[1])

Von Th. G. F. Schoon

(Eingegangen am 24. Dezember 1955)

Anläßlich einer möglichst exakten Bestimmung der Teilchengrößenverteilung von Kautschukpartikeln in bromierten natürlichen Latices von Hevea Brasiliensis species fanden Schoon und van der Bie (1) entgegen der bisherigen Auffassung keine breite kontinuierliche Verteilungsfunktion, sondern stellten fest, daß eine Anzahl diskreter Teilchengrößen existierte, die jedoch nicht voneinander unabhängig waren, sondern als ganze Vielfache des kleinsten Teilchendurchmessers aufzufassen waren. Hieraus wurde vermutet, daß in kolloiden Suspensionen größere Teilchen durch regelmäßige Zusammenlagerung kleinerer entstehen können. Diese Konzeption konnte in späteren Untersuchungen (2) mit dem Phasenkontrastmikroskop an den meisten natürlichen Latices bestätigt werden. Es stellte sich dabei heraus, daß diese „sekundären Kolloidteilchen" nicht nur als kugelförmige Partikel sondern auch als linear aneinandergereihte Kugelketten auftreten können.

Damit schien es berechtigt, die Existenz eines übergeordneten Prinzips zu untersuchen, welches möglicherweise nicht allein in den untersuchten speziellen Systemen, sondern auch in anderen kolloiden Systemen die Mikromorphologie bestimmen könnte.

Da die bisherigen Untersuchungen nur an Suspensionskolloiden durchgeführt waren, erschien es interessant, ob im quasifesten Gelzustand die sekundären Komplexe erhalten bleiben oder ein homogener Glaszustand durch Koagulation und Trocknen eines Suspensionskolloids entsteht. Nach Ausarbeitung einer Methode zur elektronenmikroskopischen Untersuchung solcher Systeme konnten Schoon und Grasenick (3) feststellen, daß die Individualität der sekundären Komplexe bei normaler Temperatur erhalten bleibt. Bei höherer Temperatur scheint eine Homogenisierung einzutreten zu einer dichten Packung von kugelförmigen Teilchen mit einem Durchmesser von ca. 150 bis 200 Å. Es darf vermutet werden, daß es sich bei diesen Partikeln um das Makromolekül des Kautschuks handelt, also um die gleichen Teilchen, welche in organischen Lösungsmitteln als kleinste Einheiten auftreten. Auch in Mikrotomschnitten von rußgefüllten Kautschuk-Vulkanisaten, die im Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Fa. Siemens und Halske, Wernerwerk für Meßtechnik, mikroskopiert wurden, sind sphärische Sekundäraggregate mit primären Durchmessern in der gleichen Größenordnung wie bei Rohkautschuk sichtbar. Die Tatsache, daß diese Sekundärkomplexe die technologische Verarbeitung und sogar die Vulkanisation mit Druck und Temperaturen über 140° C überstanden haben, spricht für eine relativ große Stabilität dieser Komplexe, die thermodynamisch begründet sein muß.

Es erweist sich weiterhin, daß halbaktive und inaktive Gasruße, die eine kugelige Form aufweisen (4), ebenfalls aus kleineren Teilchen aufgebaut sind.

Für Carbonyl-Eisenpulver konnte Delisle (5) ebenfalls einen Aufbau aus regelmäßig aneinandergepackten kleineren Teilchen zu sekundären Kugelformen nachweisen.

Für jodierte Polyvinylalkoholfäden gelang K. Heß (6) der Nachweis, daß sich diese Fäden kettenartig aus sphärischen Primärteilchen aufbauen.

Es ist nicht ganz unberechtigt zu vermuten, daß die vollsynthetischen Fasern auch vor dem Jodieren einen morphologisch ähnlichen Bau aufweisen.

Daß kuglige Bakterien und Viren häufig regelmäßige, meist kristalloide Aggregationen bilden, ist bekannt (7). Für die im frischen Latex relativ häufig auftretenden sogenannten Lutoidteilchen (8) gelang es Schoon und Mitarb. (9), ebenfalls einen Aufbau aus kleineren kugelförmigen Teilchen nachzuweisen.

Es ist zu vermuten, daß die kettenförmige Aneinanderlagerung von primären Sphärokolloiden durch starke Dipolladungen auf den Primärteilchen entsteht, welche durch den inneren Bau des Makromoleküls bedingt sind.

Für die sekundären Kugelformen der Latexpartikel kann eventuell der Biosyntheseprozeß verantwortlich sein. Da jedoch bei den anderen Beispielen für die Bildung se-

[1]) Diese Arbeit erscheint vollständig mit Bildmaterial 1956 in der Kolloid-Zeitschrift.

kundärer Sphärokolloide nicht die gleichen Bedingungen wie bei den Latices vorliegen, wurde versucht, eine allgemeingültige Erklärung zu finden.

Kolloide Systeme sind definiert durch einen relativ großen Anteil der Oberflächenenergie an der Gesamtenergie. Da im Gleichgewicht ein Minimum der Gesamtenergie angestrebt werden muß, welches am leichtesten durch Verminderung der Oberflächenenergie erreicht werden kann, lagern sich die primären Kugelteilchen zu sekundären Kugeln mit größerem Durchmesser dann zusammen, wenn die Oberflächenenergie der primären Teilchen genügend groß ist, so daß durch die Verminderung der Gesamtoberfläche des Systems ein ausreichend großer Gewinn an Oberflächenenergie entsteht.

Als einfachstes Beispiel kann das kugelförmige Rußteilchen dienen. Die röntgenographisch ausmeßbaren Dimensionen der Primärteilchen, die elektronenmikroskopisch bestätigt werden können, liegen um 20–30 Å (10). Dabei weisen die Teilchen keine graphitartige Blättchenform mehr auf, bei welcher die oberflächenenergiereichen Seitenflächen nur einen Bruchteil der Gesamtoberfläche betragen, sondern der Anteil der Seitenflächen kann 50% erreichen. Unter dem Zwang des Minimalprinzips lagern sich nun die Teilchen zu sekundären Kugeln zusammen, bei welchen die energiereichen Seitenflächen sich aneinanderfügen und die äußere Oberfläche nur noch durch die relativ energiearmen 00c-Flächen gebildet werden. Das System gewinnt dabei die Differenz zwischen der Oberflächenenergie der Seitenflächen und der Fehlordnungsenergie im Sekundärteilchen. Ähnliche Überlegungen gelten für alle sphärolithischen Bildungen, wie z. B. beim Carbonyl-Eisen.

Für das bisher unbekannte Makromolekül des Kautschuks ergibt sich bei Annahme dieses Prinzips, daß es eine relativ hohe Oberflächenenergie in der Kugeloberfläche haben muß, da die Primärteilchen praktisch nicht als Einzelteilchen, sondern nur in sekundären Formen auftreten.

Es ist selbstverständlich, daß diese Erklärung des Auftretens sekundärer Kolloidteilchen nur als Arbeitshypothese zu werten ist und durch mehr experimentelles und theoretisches Material unterbaut werden muß, bevor gefolgert werden darf, daß die Bildung sekundärer Teilchen ein allgemeines Bauprinzip kolloider Systeme darstellt.

Schrifttum

1) Schoon, Th. G. F. und G. J. van der Bie, J. Polym. Sci. **16**, 63 (1955).
2) Schoon, Th. G. F., Kolloid-Z. **141**, 82 (1955).
3) Schoon, Th. G. F. und F. Grasenick, Z. wiss. Mikrosk. (im Druck).
4) Schoon, Th. G. F. und H. W. Koch, Kautschuk **17**, 1 (1941).
5) Delisle, L., Mikroskopie **4**, 5 (1949).
6) Hess, K., J. Colloid Sci., Suppl. **1**, 135 (1954).
7) z. B.: Goldacre, R. J., Nature **174**, 732ff. (1954).
8) Homans, L. N. S. und G. E. van Gils, Proc. Second Rubber Techn. Conf. **1948**, 292.
9) Schoon, Th. G. F., W. L. Resing und K. Phoa, Arch. Rubber Cultiv. (im Druck).
10) Schoon, Th. G. F. und H. Klette, Naturwiss. **29**, 652 (1941).

Diskussion

H. Kroepelin (Braunschweig): Für die Entstehung der annähernd sphärischen Sekundärteilchen scheinen sich – auch nach Beobachtungen im makroskopischen Gebiet an der Struktur eingedampfter Salze – zwei allgemeine Bauprinzipien angeben zu lassen.

a) Die Primärteilchen werden durch ein Netzwerk aus Fremdsubstanz zusammengehalten,

b) die Primärteilchen berühren sich in schmalen linearen Bezirken, haften dort aneinander und bauen so ein nicht kompaktes kugeliges Sekundärteilchen auf.

A. Dobry-Duclaux (Paris, Frankreich): Die Latexpartikel sind für diese Untersuchungen besonders schwierige Objekte, denn sie können ohne Vorbehandlung nicht direkt im Elektronenmikroskop untersucht werden. Man kann mit Recht die Frage stellen, ob die beobachteten Primärpartikel nicht eine von dieser Vorbehandlung herstammende Täuschung sind. Die mit dem kolloiden Eisenhydroxyd ausgeführten Versuche unterstützen jedoch die von Herrn Schoon gefundenen Resultate über die Existenz der Primärpartikel. Dieses anorganische Kolloid kann direkt ohne Vorbehandlung im Elektronenmikroskop untersucht werden. Es hat sich dabei ergeben:

1. Das kolloide Eisenhydroxyd besteht aus kugelförmigen Partikeln.
2. Diese vereinigen sich mit der Zeit oder durch progressive Dialyse zu Aggregaten, in denen diese Elementarpartikel ihre Individualität vollkommen beibehalten.
3. Wir haben nie ein Durchmesserwachstum der Elementarpartikel beobachtet, wenn alle Fe^{+++}-Ionen durch Dialyse entfernt waren.
4. Bei allen Präparaten war die Größe des Durchmessers der Elementarpartikel ungefähr dieselbe, etwa 70–90 Å. Die Elementarpartikel sind infolgedessen sehr klein.

Diese Analogie kann man jedoch nur als eine Stütze für die Existenz der Primärpartikel bei den organischen Kolloiden ansehen, aber nicht als einen Beweis.

Jacobi (Marl i. W.): Polymerisiert man Vinylchlorid in Emulsion bei Überschuß von Emulgator, so lagern sich die Makromoleküle rasch zu Teilchen von 30–40 mμ zusammen. Koaguliert man durch Zerstäubungstrocknung auf ca. 10 μ, so bleiben die 40 mμ-Teilchen feststellbar, z. B. durch Größenbestimmung nach der BET-Methode oder durch elektronenmikroskopische

Untersuchung nach vorhergegangener Ultraschallbehandlung. Auch hier ist die Fremdsubstanz bestimmend für die Erhaltung einer Teilchenstruktur.

Polymerisiert man aber die Emulsion der 30 bis 40 mμ-Teilchen bei Unterschuß an Emulgator, d. h. bei adsorptiv nicht bedeckten Teilchen weiter, so wachsen sie zu Einheiten von 300–400 mμ weiter.

Danach brauchen die Beobachtungen des Vortragenden nicht durch biologische Besonderheiten, sondern können durch Absättigung mit adsorbierten Stoffen erklärt werden, die eine echte Weitervereinigung verhindern.

F. Patat (München): Wenn man mit Teilchen zu tun hat, die die Größe eines Makromoleküls haben, muß man damit rechnen, daß von dessen Bildung her oberflächenaktive Bruchstellen, die vom Inhibitor oder Emulgator stammen können, im Molekül eingebaut sind. Sie lassen sich weder weglösen noch wegdampfen und werden, solange das Makromolekül existiert, immer die gleichen Aggregationen begünstigen. Ich glaube, daß die vielen Analogien, die Herr Schoon aufgezeigt hat, in erster Linie auf solchem „heteropolaren Aufbau" der Primärteilchen beruhen. Auch Primärteilchen von Kohlenstoff haben sicher aktive Gruppen an der Oberfläche.

J. Stauff (Frankfurt a. M.): Rein statistisch besteht in jedem kolloiden System eine Wahrscheinlichkeit zur Aggregatbildung, die bei Abwesenheit von Wechselwirkungsenergie zwischen den Teilchen eine Verteilung ergibt, die in Richtung zu größeren Aggregaten sehr schnell absinkt.

Mit zunehmender Anziehungsenergie steigt die Wahrscheinlichkeit der Aggregatbildung und begünstigt immer mehr die Ausbildung größerer Aggregate. Falls die Aggregation reversibel ist, kann dies auf einen Gleichgewichtszustand hinauslaufen, bei dem die Sekundäraggregatgröße durch die Wechselwirkungskräfte festgelegt ist.

W. Flaig (Braunschweig): Haben Sie auch bei ausgesprochen lyophilen Kolloiden die gleiche Art der Bildung der Sekundärteilchen beobachtet? Inwieweit haben Sie Unterschiede in der Größe der Sekundärteilchen je nach Art der Trocknung beobachtet?

A. Kleinschmidt (Marburg/L.): Die Präparation von Solen wird erleichtert, wenn man eine geeignet verdünnte Lösung in dünnster Schicht auf wäßrige Oberfläche spreitet. Dabei lassen sich regelmäßig Bedingungen für verschiedene Objekte, z. B. Zellen, Protoplasma, Zellbestandteile finden, unter denen die Teilchen erstens sich quantitativ in oberflächendenaturiertem Zustand einzeln im Elektronenmikroskop darstellen lassen, zweitens verschiedene Phasen der Aggregate ebenfalls quantitativ abgebildet werden. Dazu ist notwendig, die Übertragung des Filmes auf befilmte el.opt. Blenden optimal durchzuführen und die Teilchen zu bedampfen.

M. van der Tempel (Delft, Holland): 1. Gratuliere zu den sehr schönen Aufnahmen von der Oberfläche von eingetrockneten Latexschichten. Ähnliche Bilder sind in Delft erhalten worden und von de Vries und Dalitz veröffentlicht worden (Trans. Inst. Rubber Ind. **1954**); es ist außerordentlich schwer, so scharfe und klare Bilder zu bekommen, wie sie hier gezeigt wurden.

2. Primärteilchen, wie den elektronenmikroskopischen Aufnahmen entnehmbar ist, sind 500–600 Å im Durchmesser. Die Strukturbilder, welche sich in dem Phasenkontrastmikroskop zeigen, sind sehr viel größer und können nicht als Primärteilchen gedeutet werden.

From the Department of Colloid Science, University of Cambridge (England)

Adhesion of Amphipathic Molecules to Solid Surfaces

By J. H. Schulman, R. B. Waterhouse and J. A. Spink

With 21 figures in 25 details and 1 table (Eingegangen am 24. Dezember 1955)

Introduction

The study of monolayer adsorption of amphipathic molecules from solutions on to solid surfaces is essential in the technological sciences of flotation, lubrication, corrosion, pigment chemistry, equipment employing semi-conductors, catalysis, adhesives, etc. Quantitative work has been difficult to achieve owing to the difficulty of defining the physics and chemistry of the solid surfaces and obtaining their reproducibility.

Previous work from Cambridge on this subject has been done with the purpose of avoiding this issue by building up solid two-dimensional structures at the air/water interface by interacting metal ions and basic metal ions with monolayers of the agents (1, 2, 3). Quantitative work has been carried out investigating these reactions by changes in p_H and size and shape of both the basic metal ions and the agent molecule. High degree of selectivity could be achieved with these variables in the formation of these two-dimensional structures. The assumption was made that similar two-dimensional structures could be built up with the agent molecules on the surface of the solid, analogous to those at the air/water interface if there were available on the surface of solids metal ions or basic metal ions. It will be shown in this work on molecular adhesion that there is strong experimental support for this concept.

Amphipathic molecules will adhere from aqueous or non-aqueous solutions on to

electrolytically polished metal surfaces, copper, aluminium and iron, under very similar physical-chemical conditions to those in which the metal ions interact with the monolayers of the amphipathic molecules at the air/water interface.

Another direct analogy can be shown between molecular interactions at the air/water interface and solid/liquid interfaces. Those non-ionic molecules which can penetrate monolayers of the ionic agents at the air/water interface through associations by short range forces, can also be shown to adsorb on to solid surfaces by means of similar associations between the non-ionic agent and the chemi-sorbed ionic agent. This sensitization of solid surface by chemisorbed compounds which enables other types of molecules to be physically adsorbed on to the solid thus changing the concentration or packing of amphipathic molecules on the solid surfaces, has been given as a mechanism for froth flotation of minerals (4).

It will be shown in this work that a similar mechanism can be given for boundary layer lubrication by dual component systems. Four types of adsorption will be discussed in this paper:

(a) physical adsorption, reversible and obeying a Langmuir equation;
(b) chemi-sorption, irreversible, giving an electronic exchange between the adsorbing molecule and the substrate;
(c) sensitised adsorption combining (a) and (b) in which the chemisorbed molecules attract other molecules to the solid surface, which would not on their own adsorb;
(d) precipitation adsorption in which the metal ions available on the solid surface can form soaps or chelated compounds with the agent in solution and then form a multilayer coating on the solid. This association between surface precipitate and solid is controlled by the solubility and hydrolysis of the compound formed.

The solid surface has been investigated by contact angles developed between captive bubbles of oils on the coated solid surfaces and coefficient of friction measurements between two moving surfaces coated with the agents. Further, electron diffraction measurements were made both on the electrolytically polished surfaces to establish the chemical nature of the surface and on the coated solid surfaces to study the structure of the deposited films. New techniques of deposition of molecules from surfaces of solution of the agents were carried out and compared with the adsorption of the agents from bulk solution. It was shown that the general deposition of molecules from aqueous surfaces by the Langmuir Blodgett technique on to solids involved the non-polar portion of the molecules, whereas the monolayer deposition described in this work involved the interaction of the polar portion of the molecules with the atoms composing the surface of the solid substrate.

Methods

Materials

The sample of sodium dodecyl sulphate SDS showed no minimum in the surface tension vs. concentration curve. The samples of dodecyl DTAB and cetyl trimethyl ammonium bromide CTAB were prepared in the laboratory from dodecyl bromide (1-bromo-dodecane) and trimethylamine, and cetyl bromide (1-bromohexadecane) and trimethylamine. The sample of caprylic acid was provided by B. D. H. and although it possibly contained other chain lengths it was considered a typical example of a water soluble fatty acid.

The aluminium was super-purity, 99.95, the copper was OFHC, and the iron was Armco.

Preparation of Surfaces

The copper specimens were mechanically abraded on carborundum papers down to 000 grade and then polished on Selvyt with Silvo. The electrolytic polishing was carried out in a crystallising dish with the specimen horizontal and underneath a horizontal copper cathode. The electrolyte was dilute phosphoric acid consisting of 11 parts by volume of syrupy phosphoric acid and 9 parts of water. A voltage of 1.9 v and a current density of about 0.1 amps per cm^2, were applied to the cell and the polishing time was 15 mins. The specimen was removed from the bath with the current still on and plunged immediately into a 0.05% solution of phosphoric acid and finally rinsed in distilled water.

Aluminium and iron specimens were also given a preliminary polish on papers and Silvo. They were electropolished in a water cooled bath of 7 parts by volume of acetic anhydride and 2 parts of perchloric acid with a pure aluminium cathode. The specimen was continuously agitated during polishing, which lasted 5 mins. The voltage applied was 60 v and the current density was 0.06 amps per cm^2.

Contact Angle Measurement

The measuring device consisted of a telescope with a rotatable eye-piece containing cross-wires. A pointer was fixed to the case of the eye-piece which moved over a protractor mounted with its centre on the axis of the telescope. This provided the goniometer attachment for measuring angles.

The specimen was electropolished and immediately transferred to the solution of the amphipathic substance contained in a 3 cm. cubic optical cell. The p_H of the solution was adjusted before immersion of the specimen by addition of NaOH or HCl, and was checked again with the Cambridge p_H-meter after immersion of the

specimen. A drop of benzene was placed on the surface of the specimen from a glass jet attached to a micro-syringe, by raising the cell on a movable stand until a pendant drop attached to tip of the glass jet just touched the surface. The contact angle was measured through the water.

by hanging weights on a pan which is attached to the specimen carrier by a string which passes over the pulley *Q*. Some examples are shown in Fig. 3. A line is drawn through the tops of the peaks on the trace and the height of this line above the base line is converted to the static friction force by comparison with the cali-

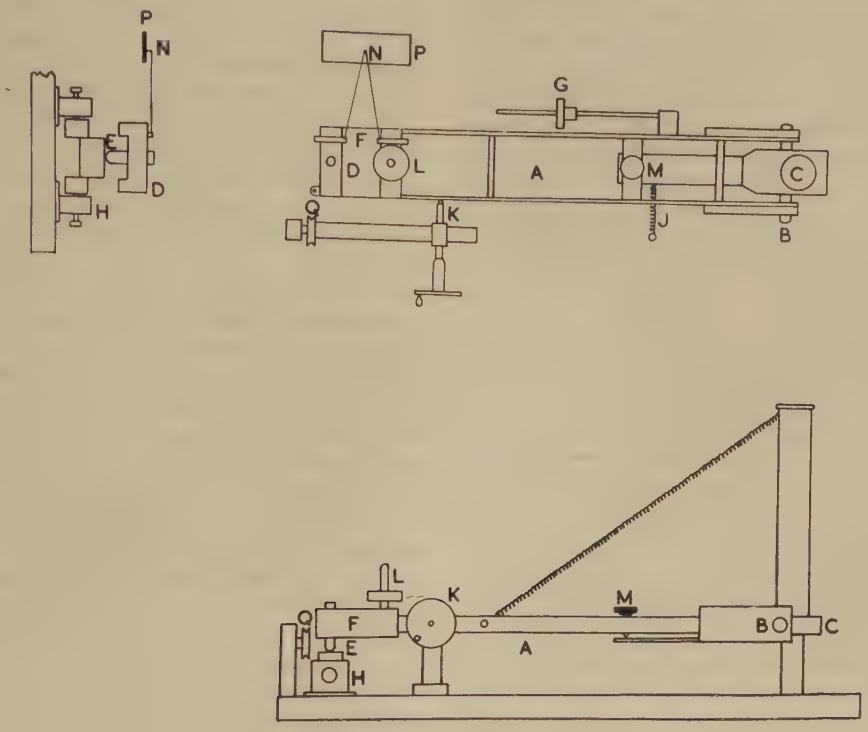


Fig. 1. Eldredge friction machine

Friction Measurement

The coefficient of friction between the treated metal surfaces was measured on a machine similar in principle to the Bowden-Leben machine (5), but modified in construction by Eldredge (6). A diagramm of the machine is shown in Fig. 1. It consists of a two-membered beam *A* mounted on two frictionless bearings *B* and *C*, which allow it to move horizontally or vertically. The holder *D* for the upper hemispherical specimen (the slider) *E* is attached to the beam by the two springs *F*. When the upper specimen is in position the beam is exactly counter-balanced by moving the counter-weight *G*. The lower flat specimen is held in the vice *H*. The spring *J* holds the beam in contact with the micrometer *K*, in the tip of which a ball bearing is mounted to reduce the friction between it and the beam. A known load is applied by putting weights on the peg *L*. The two surfaces are lowered gently into contact by adjusting the screw *M*. The upper specimen is pushed over the lower, by turning the handle of the micrometer. The slider does not move until the springs *F* have been loaded sufficiently to overcome the force of static friction between the two surfaces. The force of dynamic friction is usually smaller than that of static friction and the slider therefore moves rapidly over the surface until the loading of the springs equals the dynamic friction force. In fact the inertia of the system carries the slider somewhat beyond this point. The deflection of the spring is recorded continuously by the stylus *N* which moves over the lampblacked slide *P*. The spring is calibrated

bration graph. The coefficient of friction μ is the friction force divided by the applied load.

Fretting Corrosion

The tests were carried out on the Eldredge machine which was modified to enable the slider to be rapidly oscillated backwards and forwards with an amplitude of about 0.0003 ins. This was accomplished by connecting a small electromagnetic vibrator to the base-board and connecting the moving armature to the movable beam by a light lever. Slipping of the specimen occured in the first few moments of the tests but it soon settled down to a stable position and after this the amplitude was always between 0.0003 and 0.0005 ins. The tests were run for half an hour after which the flat specimen was examined under a metallurgical microscope at 100× magnification. A qualitative estimate of the damage was made from the appearance of the pit produced.

Results

Contact Angle

The development of an oil/water contact implies the adsorption of the amphipathic substance on to the metal surface, and in many of the cases chemisorption is involved with the formation of the adsorbed film.

This may be either a monolayer or a much thicker film, of the relevant soap. Therefore the contact angle results have been compared directly with the results obtained by previous workers who have investigated the properties and conditions of formation of such films by spreading the amphipathic substance on the surface of a solution of the appropriate metal ion in the Langmuir trough. In many instances a direct relation between the two sets of observations is immediately apparent.

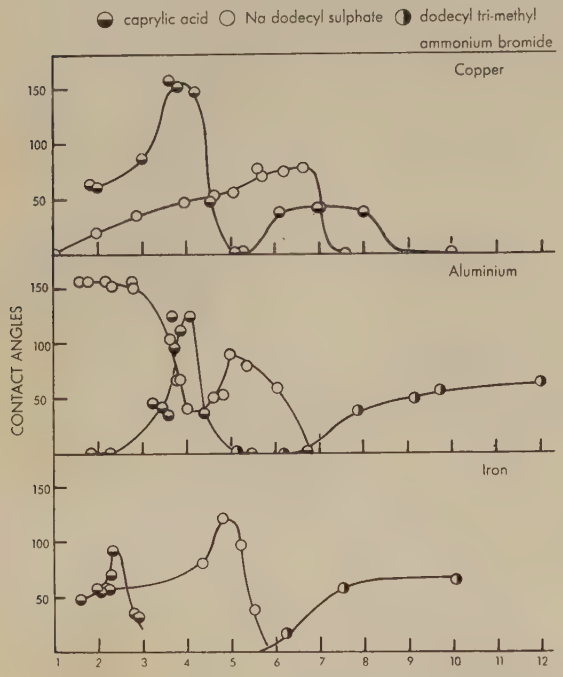


Fig. 2. Benzene/water contact angles on metals in a queous solutions of amphipathic compounds

Copper. The benzene/water contact angle on copper immersed in 10^{-3} M sodium dodecyl sulphate, (SDS), and its variation with the p_H of the solution is plotted in the top portion of Fig. 2.

Thomas and Schulman (3) found that solid films were formed when sodium cetyl sulphate (SCS) was spread on M/2000 $CuSO_4$ in the region of p_H between 6.1 and 7.2, with a maximum area per molecule of 36 Å^2 at p_H 6.35. The authors explained the formation of the solid films as the interaction of the amphipathic alkyl sulphate ion with a complex copper carbonate ion to form a net-work held together by hydrogen bonding between the adjacent basic copper carbonate ions.

Cuming (7) made quantitative measurements of the adsorption of SDS by copper powder. Strong adsorption occured in the region p_H 6—8.5 and fell off at higher p_H. At p_Hs below 6 there was an apparent enhanced adsorption but Cuming showed, that this was due to precipitation of SDS by copper ions which had gone into solution. This was obvious from the shift in p_H of the solution. It was found that the amount of copper in solution calculated from the shift in p_H was considerably greater than the copper associated with the precipitated SDS, showing that the solubility of the precipitate was high, and the precipitation of the Cu^{++} ions was incomplete.

The p_H region in which Thomas (3) found solid films with SCS on copper solutions and in which Cuming (7) found adsorption of SDS on copper powder are approximately identical. Wolstenholme and Schulman (1) have suggested in an analogous case with myristic acid that adsorption on the metal surface occurs because of the existence of basic metal ions on the surface similar to those in the substrate solution in the trough experiments.

The variation of contact angle with p_H when copper is immersed in 2.5×10^{-3} M caprylic acid is also shown in Fig. 2. It shows two regions of interaction. The first of these, at p_H 3.8, gives a contact angle of 150°, indicating that there is a considerable amount of hydrocarbon material adsorbed on to the surface. The second region shows a contact angle of only 45° but the range is wider, extending from p_H 6 to 8.5.

Wolstenholme and Schulman (1) investigated the force-area curves of myristic acid spread on M/2000 $CuCl_2$ and found that extremely stable solid films were formed at p_H 5.2 with the maximum area per molecule at p_H 6.7. The solid film was again assumed to be a two-dimensional network of a basic copper soap held together by hydrogen bonding between the OH groups. Further trough experiments were made by Spink and Sanders (8) with stearic acid spread on the same substrate solution. They also found solid films with a high area per molecule at p_Hs above 5.5. From a chemical analysis of the film they concluded that the film was a basic copper soap. These authors, however, found a second region of interaction at a lower p_H with a lower area per molecule. The p_H at which this second solid film was formed depended on the concentration of the copper chloride solution, but on M/2000 $CuCl_2$ it was at p_H 4.2. Chemical

analysis showed that this film was a copper di-stearate.

The present results with caprylic acid indicate the two types of interaction found by Spink and Sanders in the trough experiments.

Measurements of the contact angle made on electropolished copper immersed in 10^{-3} M dodecyl trimethyl ammonium bromide (DTAB) are not recorded graphically. A high contact angle of about 150° was found over a wide range of p_H (3—10). A determination was carried out on a mechanically polished surface at p_H 4.4 and it was found that the benzene drop would not adhere to the surface. The high contact angle in the previous experiments was due to something on the surface, presumably derived from the polishing bath.

Aluminium. The effect of p_H on the contact angle on aluminium in SDS is shown in the middle graph of Fig. 2. It shows two distinct regions of interaction. The first of these is a plateau in the range p_H 1.5—3 and the second a broad peak between p_H 4.5 and 7. The first is again much more hydrophobic than the second. Comparison of this curve with the trough experiments of Thomas and Schulman (3) with SCS spread on M/2000 $Al_2(SO_4)_3$ leads again to the conclusion that the second peak is due to the formation of a basic aluminium soap. Thomas and Schulman found that solid films were formed at about p_H 4.4 with a maximum interaction at p_H 4.55, and the areas per molecule agreed well with the calculated values assuming a two-dimensional network of an aluminium dihydroxy sulphate soap maintained by hydrogen bonding.

The curve for caprylic acid and aluminium is also shown on the same graph. This consists of a single sharp peak with a maximum at p_H 4.0. Wolstenholme and Schulman (1) spread myristic acid on M/2000 $Al_2(SO_4)_3$ and found that solid films were first formed at p_H 3.94 and the maximum interaction occurred at p_H 4.38. In the present case the region of interaction is between p_H 3.5 and 4.5, which agrees moderately well with these authors for the formation of the basic soap, but the extremely high contact angle is unusual for this type of film.

The curve obtained with DTAB and aluminium is also shown in Fig. 2. DTAB is only adsorbed at alkaline p_H and gives a contact angle of about 50°. There is no trough work to which this curve can be compared but consideration of the state of ionisation of the amine and the fact that between p_H 5 and 9 any aluminium would be precipitated as the insoluble tri-hydroxide, suggests that the contact angle is due to the physical adsorption of undissociated amine on to the metal surface.

Iron. The shape of the curve obtained for iron immersed in SDS was somewhat unexpected (lowest graph Fig. 2). It shows a plateau in the region p_H 2—4 with a contact angle of 60° and a sharp peak at p_H 4.9 rising to 120°. Thomas and Schulman (3) investigated the interaction of SCS with a substrate solution of M/2000 $FeCl_3$ and found that a solid film was formed at p_H 2.9 and that the maximum interaction was between p_H 3.2 and 4.0 with an area per molecule of 40 Å^2. The high contact angle at p_H 5 is somewhat difficult to explain since the p_H at which precipitation of the hydroxide begins is 3.0.

In caprylic acid the contact angle showed a sharp peak of 95° at p_H 2.3. Wolstenholme and Schulman (1) had observed the formation of a solid film at p_H 2.15 when myristic acid was spread on M/2000 $FeCl_3$ and that the interaction was a maximum at p_H 2.65 with an area per molecule of 27.5 Å^2. Solid films were not found above p_H 5.5. In the present work slight sticking of the benzene drop was observed at p_H 4 but no contact angle could be measured. The peak again appears to correspond with the formation of a basic soap. The higher value of the contact angle may be explained in this case by the lower area per molecule in the basic soap film.

The curve obtained for iron immersed in DTAB is very similar to that found with aluminium. Adsorption occurs in alkaline solution giving a contact angle of 60°. It again seems to be an example of physical adsorption on which the solid surface exerts no specific influence.

Friction

Clean metals. Three typical traces for the three electropolished metals, aluminium, copper and iron obtained on the Eldredge machine are shown in Fig. 3. The load in all three cases was 50 gm. The abscissa merely indicates the distance moved by the slider over the flat specimen.

All three show a jagged trace, but the size of the "teeth" which is a measure of the extent of the "stick" or the size and

differences can be related to the relative strength of the junctions or cold welds, is considerably different in the three cases. The value of the static friction also varies from 0.55 for iron to 1.8 for copper. These

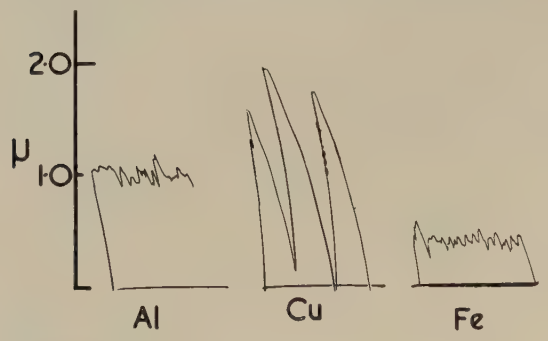


Fig. 3. Friction between electropolished metal surfaces. Load 50 gm

properties of the oxide film and those of the underlying metal.

Single Component Systems

Two determinations were made of the coefficient of friction of electropolished copper and aluminium after immersion in 10^{-3} M SDS at various hydrogen ion concen-

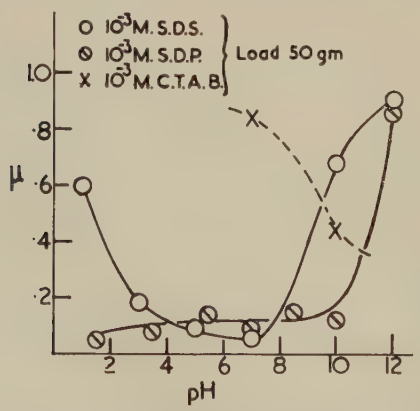


Fig. 4. Friction between electropolished aluminium surfaces after immersion in aqueous solutions of various surface active compounds

trations. The frictions were measured in the dry state, i. e. if the surface was hydrophilic when it came out of the solution it was drained on filter paper. The curves obtained are shown in Figs. 4 and 5. They show that the coefficient of friction falls to a low value in certain well defined regions of p_H.

On aluminium there is only one region where the friction is low, approximately from p_H 4 to 7. This coincides with the region in which the basic soap is formed. It is significant that at p_H, 2, where the contact angle shows a very hydrophobic surface, the friction is rising.

On copper there are two such regions extending approximately from p_H 1 to 3, and

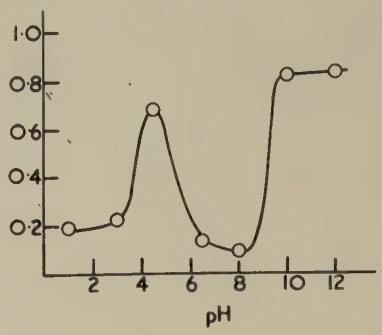


Fig. 5. Friction between electropolished copper surfaces after immersion in aqueous solutions of 10^{-3} Molar SDS at various p_H

from p_H 6 to 8. Comparison with the contact angle results indicates that the second of these regions is roughly coincident with the region in which the basic metal soap is formed. There is no indication of adsorption of SDS on to copper in the p_H range 1 to 3 in the contact angle figures. Investigation with electron diffraction showed that thick films of Cu_2O are formed on copper surfaces immersed in aqueous solutions at this p_H.

Curves for sodium dodecyl phosphate (SDP) and cetyl trimethyl ammonium bromide are also included in Fig. 4. The former provides a lubricant film on aluminium over a wide range of p_H (2—10), while the latter has no lubricant properties in acid solution, but is a little better in alkaline p_Hs in the region of 8.

The coefficients of friction of the three electropolished metals were measured after immersion in the three surface active solutions, SDS, DTAB and caprylic acid, at the p_Hs where the contact angle indicated that adsorption was taking place. In some preliminary measurements it was observed that the coefficient of friction of the surfaces measured while immersed in the solution was often very different to that measured after removal and drying. The measurements were, therefore, made both in the wet and the dry state. The results together with the contact angles are collected in Table 1. In assessing the modification produced by the adsorbed film, the coefficients of friction should be compared with those of the clean metals.

The table shows that there are five cases where the contact angle is over 120°, and that in all five the coefficient of friction is, if not always high, certainly never low. The same may also be said of the wet coefficient of friction with one exception, that of SDS on aluminium at p_H 2.1. These observations of extremely hydrophobic surfaces having high coefficients of friction have thrown some light on the structure of these particular adsorbed films as shown in the discussion below.

Table 1

		Caprylic acid		SDS		DTAB		Clean
Copper	p_H	3.8**)	6.8*)	3.5	6.6*)	4.8***)		
	Θ	154°	42°	42°	77°	157°		
	μ_{wet}	1.37	1.36	1.78	1.64	2.05		
	μ_{dry}	0.97	0.14	0.63	0.18	0.51		1.8
Aluminium	p_H	4.0*)		2.1**)	5.5*)	4.9	8.3	
	Θ	124°		156°	80°	0°	44°	
	μ_{wet}	1.06		0.17	1.05	1.07	1.14	
	μ_{dry}	0.94		0.36	0.16	1.17	0.95	1.1
Iron	p_H	2.3*)	4.0	3.1*)	4.9**)	5.4	9.8	
	Θ	82°	0°	60°	122°	0°	66°	
	μ_{wet}	0.39	0.39	0.04	0.30	0.45	0.48	
	μ_{dry}	0.46	0.55	0.10	0.28	0.50	0.42	0.5

*) basic metal soap (chemisorbed layer)
**) di- or tri-soap (precipitate)
***) electrostatic adsorption on precipitate.

The effect of the concentration of the solution of the surface active agent on the dry friction of the metal surfaces was investigated because the concentration could be related to the surface coverage by comparison with the adsorption isotherms obtained by Cuming (7). The coefficient of friction between copper and aluminium surfaces was measured after immersion in solutions of SDS ranging in concentration from 10^{-5} to 10^{-3} M. The p_H of the solutions was adjusted to the appropriate value for basic soap formation, i. e. p_H 6.5 for copper and 5.0 for aluminium. Loads of 50 and 100 gm were used in both cases, and additional measurements with a 200 gm. load were made in the case of aluminium. The results are shown in the upper step-shaped curves shown in Figs. 6 and 7. In both cases the friction approaches that of the clean metal at low concentrations of the SDS but in the neighbourhood of 10^{-4} M the friction falls to a low value. After immersion in solutions of 10^{-3} M the friction is low on both metals for loads of 50 and 100 gm but when a load of 200 gm. is applied the friction begins to rise. Cuming's isotherm for the adsorption of SDS on copper powder shows that the monolayer is complete at about 10^{-3} M but at 10^{-4} M it is considerably less than a monolayer. From the linear character of the isotherm near the origin it seems that, at 10^{-4} M, the coverage would be approximately a tenth of a monolayer, and such sparse coverage is apparently adequate to give a low coefficient of friction. Cuming, in collaboration with the authors, made a similar observation on the friction of barium sulphate after immersion in SDS and it was attributed to the preferential adsorption of SDS on the tops of peaks and edges of steps, due to these being active spots. When two bodies are placed in contact it is at these points that intimate contact is made and so the lubricant is adsorbed at the points where it will be most effective. Since these experiments were performed, Hirst and Lancaster (9) have published a similar result. They state that 35% of a monolayer is sufficient to provide lubrication with loads up to 0.5 kg when stearic acid is adsorbed on to an aluminium surface from a saturated solution in o-dichlorobenzene.

The complete monolayer gives good lubrication at loads of 50 and 100 gm but breakdown of the film begins when the load is increased to 200 gm.

Dual Component Systems

(a) Penetration. Friction measurements were made on the surfaces which had been immersed in SDS solutions of various concentrations, after a subsequent immersion in a 10^{-3} M solution of cholesterol in benzene, since cholesterol is known to form a strong complex with alkyl sulphates. The results are shown in the lower curves of Figs. 6 and 7. The friction was found to be low in all cases, moreover measurements made under a load of 200 gm on aluminium showed that the mixed film did not exhibit any signs of breakdown as had been observed in the single component film. An electropolished surface of aluminium or copper, after immersion in the benzene solution alone, gave high values for the coefficient of friction ($\mu = 1.0 - 1.5$).

The scratches produced in the friction machine were examined in a metallurgical microscope. Some examples at 200 magnification are shown in Fig. 8. The clean electropolished surface has suffered very severe

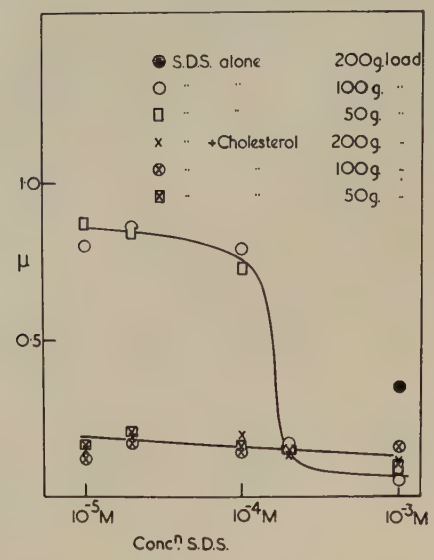


Fig. 6. Friction of simple and penetrated monolayers on aluminium at various concentrations

tearing and some distortion is visible in the metal alongside the track of the slider. After immersion in 10^{-5} M SCS the track shows severe deformation of the surface but no sign of tearing. After immersion in

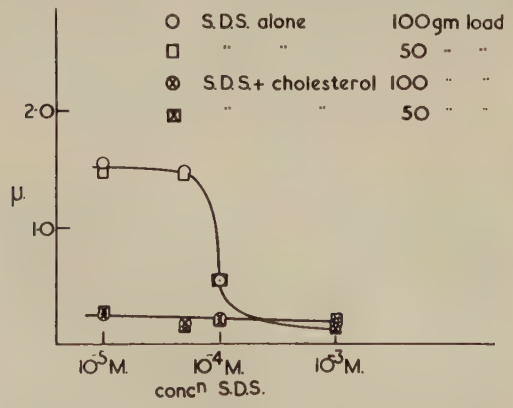


Fig. 7. Friction of simple and penetrated monolayers on copper at various concentrations

both SCS and cholesterol solutions the surface deformation is much less and the original structure of the surface is clearly visible inside the track. The coefficients of friction in these three runs were 1.6, 0.10 and 0.16. The mixed film, although it shows reduced surface damage has a slightly higher coefficient of friction.

(b) Emulsions. The observed lubricant properties of mixed or penetrated films led to a search for a vehicle in which both types of molecule could be accommodated. Since the polar molecule is water, soluble and the less strongly polar penetrant molecule is oil-soluble, an oil-in-water emulsion suggested itself as the means whereby the two could be combined in one lubricant. Conse-

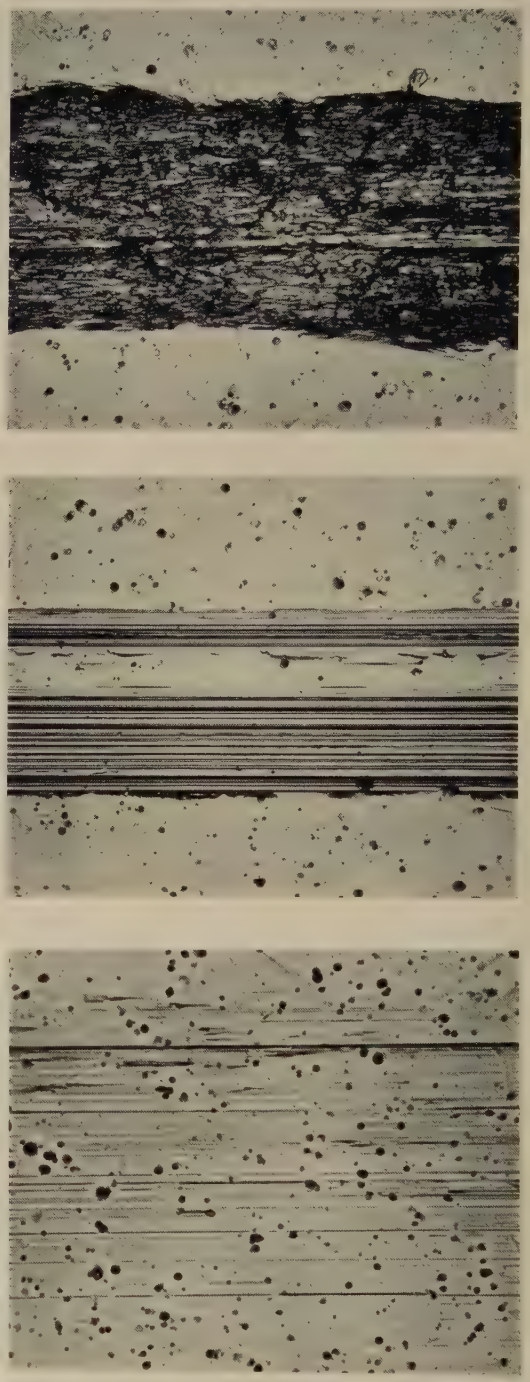


Fig. 8. Surface damage in sliding of electropolished copper. Load 100 gm. (a) Dry. (b) Immersed for 2 minutes in 10^{-5} Molar SCS. (c) Immersed for 2 minutes in 10^{-5} Molar SCS and 30 seconds in 10^{-3} Molar cholesterol in benzene

quently, emulsions were made up with equal volumes of aqueous solutions of SDS or SCS and DTAB, and cholesterol in BP paraffin (Nujol). The p_H of the aqueous phase was adjusted by the addition of HCl or NaOH as in the case of the earlier experiments.

The friction traces obtained with three such emulsions with p_Hs adjusted to 5 are shown in Fig. 9. The first trace is that for the clean electropolished aluminium. The

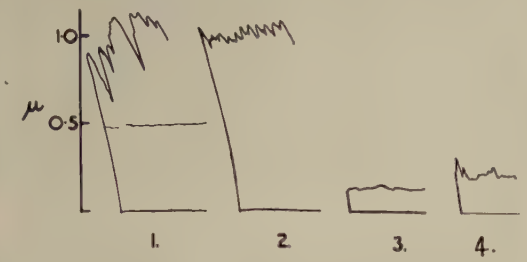


Fig. 9. Friction between electrolytically polished aluminium surfaces. 1. Dry. 2. Wetted with emulsion 10^{-2} M CTAB water/10^{-2} M cholesterol paraffin BP. 3. Wetted with emulsion 10^{-2} M SDS water/10^{-2} M cholesterol paraffin BP. 4. Wetted with emulsion 10^{-2} M SDS water/paraffin BP

second trace is that obtained when a drop of an emulsion stabilised with CTAB was placed on the surface. It shows the same jagged trace as that obtained on a clean surface except that the individual peaks are somewhat smaller. The coefficient of friction is the same as that of the clean surface. The third trace is that obtained when a drop of a similar emulsion stabilised with SDS was placed on the surface. The motion is now smooth and characteristic of good lubrication with a coefficient of friction of a little over 0.1. The final trace was obtained with an emulsion stabilised with SDS but with the cholesterol omitted from the oil phase. The motion is not quite so smooth but the emulsion does provide

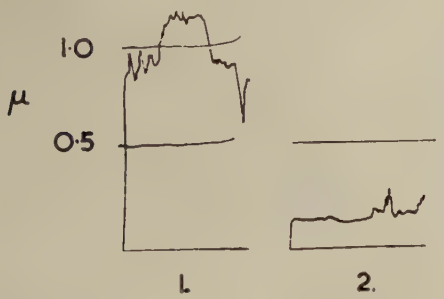


Fig. 10. Friction between electropolished copper surface wetted with emulsions. 1. 10^{-3} M SDS water/decane emulsion. 2. 10^{-3} M SDS water/decane + 10^{-3} M cholesterol emulsion

Fig. 11. Surface damage in sliding of electropolished aluminium with oil/water emulsions. (a) Equal volumes of 10^{-2} M cholesterol in Nujol and 10^{-2} M CTAB in water. (b) Equal volumes of 10^{-2} M cholesterol in Nujol and 10^{-2} M SDS in water. (c) Equal volumes of Nujol and 10^{-2} M SDS in water

some lubrication. The coefficient of friction is about 0.25.

The effect of penetrating by cholesterol on the coefficient of friction of copper lubricated by a water-decane emulsion stabilised with SDS is even more striking, as shown in Fig. 10.

The scratches produced in the experiments on aluminium were examined under the microscope. The results at a magnification of 100 are shown in Fig. 11. The track produced in the presence of the CTAB emulsion is very similar to that obtained on clean surfaces. The regions of tearing are not so extensive as found on copper surfaces but they are more numerous and reflect the rapid stick-slip character of the friction trace. The SDS emulsion containing cholesterol produces very little visible damage. Omission of the cholesterol gives a track which is very similar to that obtained with the SCS solution on copper. There is very little tearing of the surface but considerable surface deformation.

These results can be explained by reference to the contact angle curves of SDS and DTAB on aluminium. At p_H 5 SDS is adsorbed as the basic soap whereas DTAB is not adsorbed at all. It therefore appears that for an emulsion to be a lubricant the stabilising agent must be adsorbed on to the surface.

(c) Fretting Corrosion. The results for a porous anodised aluminium surface fretted in the Eldredge machine are shown in Fig. 12. Under a load of 25 gm the dry surface begins to show the formation of the black debris and there is extensive cracking of the coating. Under a load of 100 gm a typical black pit is produced.

The effects of the two emulsions are shown in the remaining photographs. The amount of damage with the CTAB emulsion is approximately the same as on the dry surfaces. The 100 gm test shows a larger area of damage but it is noticeably shallower. Under the 25 gm. load the specimen lubricated with the SDS emulsion shows a slight depression but there is no cracking of the coating. The 100 gm load begins to produce some damage. The onset of damage appears to be delayed with the SDS emulsion but it is not prevented. In the short time that these tests were run the operative property of the emulsion was probably its lubricant effect but the wettability of the surface by the oil in the case of the SDS emulsion would assist the penetration of the oil into the porous coating and thereby give it extra support and provide immediate access of the lubricant to the surface.

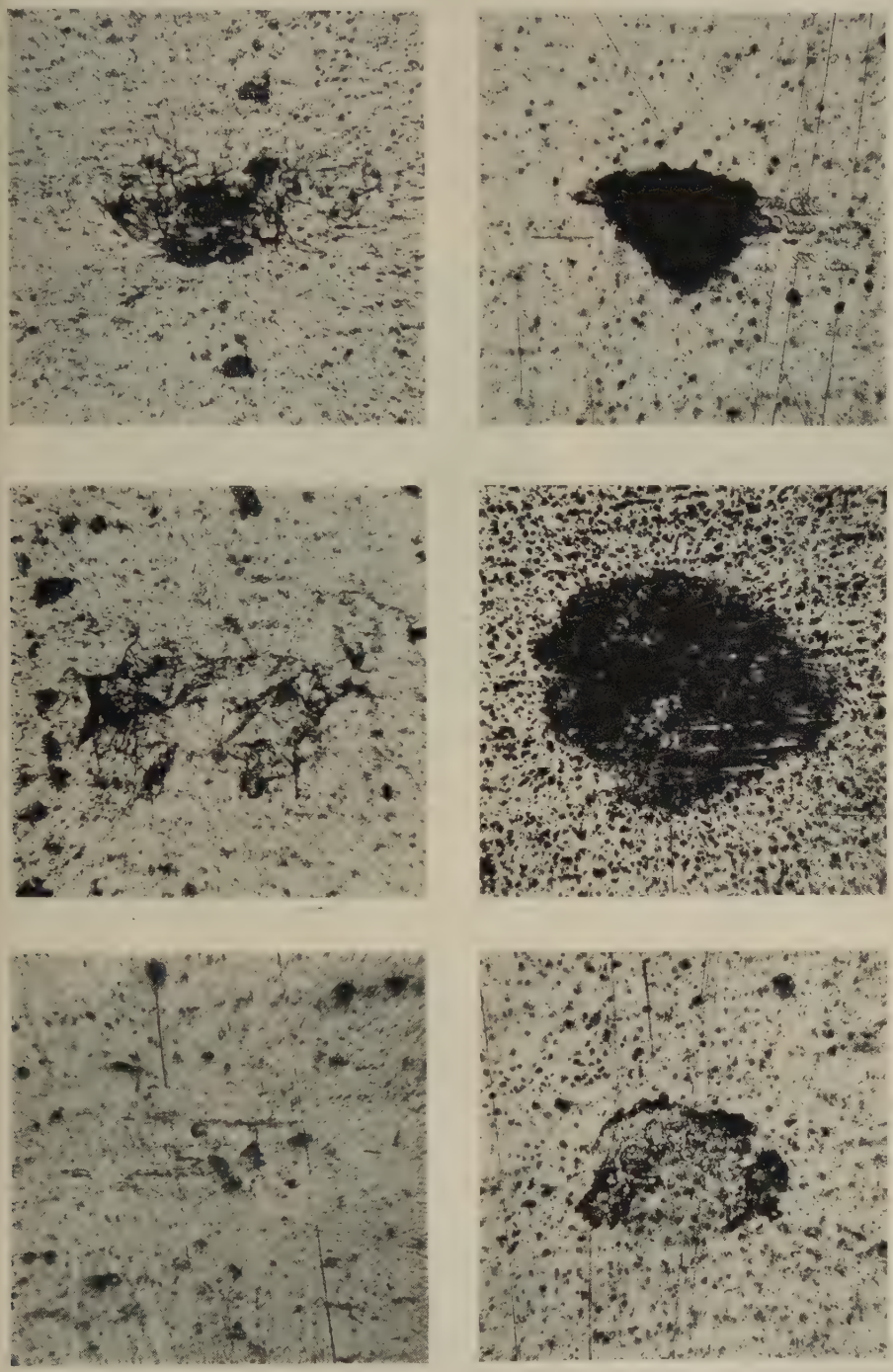
Electron Diffraction Study of Monolayers on Metal Surfaces

The detectability of monolayers of amphipathic molecules on solid surfaces by the electron diffraction technique depends on the chain length and degree of orientation of the molecules and the flatness of the solid surface. The low solubility in water of long chain amphipathic compounds suitable for electron diffraction studies makes it necessary to use a deposition technique in which the substance is spread as an insoluble monolayer at an air/water interface and then transferred to a solid surface passed through the interface. This is known as the Langmuir-Blodgett technique (10). The most convenient method of preparing very flat and, at the same time, strain free metal surfaces is electrolytic polishing. The electrolytic polishing method is described in detail in an earlier section dealing with preparation of surfaces. The electron diffraction patterns were recorded with an Edwards "Finch" type cold cathode diffraction camera. The accelerating potential was of the order of 60 kV.

(a) Langmuir-Blodgett Technique. In Langmuir-Blodgett deposition, strongly hydrophobic surfaces take up monolayers on the down trip only, whereas less hydrophobic surfaces are able to pick them up both on the downward and upward trip (11). Completely hydrophilic surfaces on the other hand do not take on monolayers on immersion and emerge either wet or dry depending on the adhesion of the amphipathic molecules to the metal surface. In the absence of any adhesion between the molecules and the metal surface, the water film which is drawn up on the underside of the monolayer remains on the metal and may be removed by evaporation. Any tendency for the molecules to adhere to the metal leads to an expulsion of the water film during deposition so that the specimen emerges dry and hydrophobic.

Several authors have reported on the difficulties involved in the deposition of a first monolayer by the Langmuir-Blodgett technique without at the same time putting on a thin water film. Blodgett (10) has shown that with glass surfaces the first layer of stearic acid deposited most readily from alkaline water and with metal most readily from neutral or slightly acid water. Since this work was carried out on dilute solutions of divalent metal salts it would appear that the metal soaps adhere more strongly to glass than to metal surfaces whilst for the free acid the reverse is the case. If the p_H of the aqueous substrate is not within certain limits as indicated above

load 25 gm load 100 gm



dry

50% cholesterol in Nujol
50% 10^{-2} M CTAB in water

50% 10^{-2} Nujolcholesterol
50% 10^{-2} M cholesterol in Nujol
50% 10^{-2} M SDS in water

Fig. 12. Fretting corrosion of anodised aluminium lubricated with oil/water emulsions

the first layer deposits wet and has to be dried on. Blodgett (10) reports that Schaefer was able to deposit stearic acid on glass from a substrate at p_H 5.2, but with a thin water film attached. Spink (12) has shown that the initial layer of stearic acid deposited on platinum (a non-reactive surface) from a pure water substrate at $p_H = 7$ emerged wet. On the other hand, work carried out recently in this laboratory has shown that a stearic acid monolayer deposited from pure water at $p_H = 7$ on to electropolished copper emerges dry. These experiments demonstrate the influence of the reactivity of the solid surface on the resultant type of Langmuir-Blodgett deposition.

(b) New "touching" technique for deposition of monolayers of insoluble amphipathic substances on solids. During Langmuir-Blodgett deposition experiments it was observed that merely touching a wet metal specimen horizontally on a monolayer water surface led, under certain conditions, to an immediate deposition of a monolayer. The mechanism of this new type of monolayer deposition at an air/water interface is illustrated in Fig. 13. When a wet, hydrophilic metal surface comes into contact with a monolayer-covered water surface, a relatively thick film of water carrying a monolayer is pulled up the metal surface by capillary action. Any tendency for the molecules to adhere to the metal surface leads to an immediate expulsion of the water film downwards into the Langmuir trough, leaving a dry hydrophobic metal surface. If there is little or no adhesion between the metal and the monolayer, the water film remains for several minutes and is finally removed by evaporation. The difference in times required for the water film to be expelled from reactive and non-reactive metal surfaces is quite marked being of the order 1—2 seconds in the first instance and 2—3 minutes in the second.

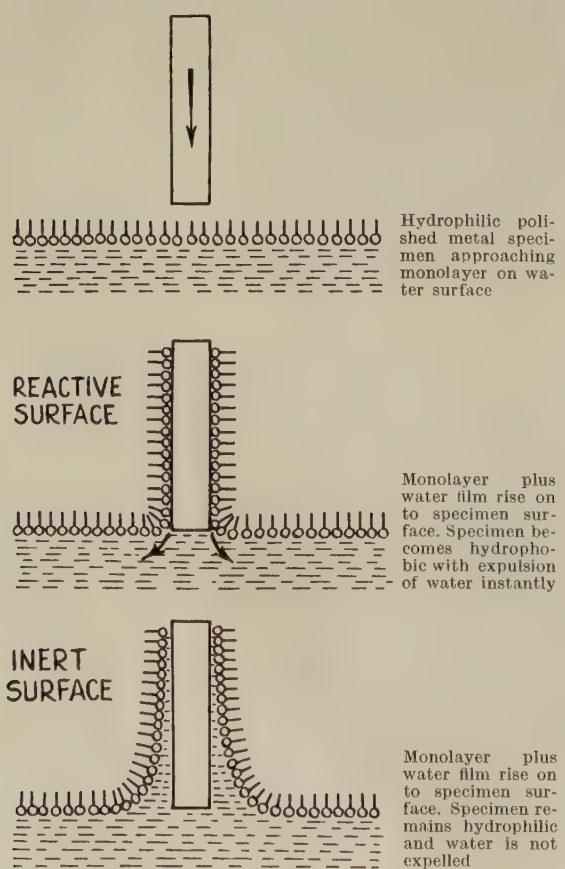


Fig. 13. Deposition of an insoluble monolayer on a hydrophilic metal surface

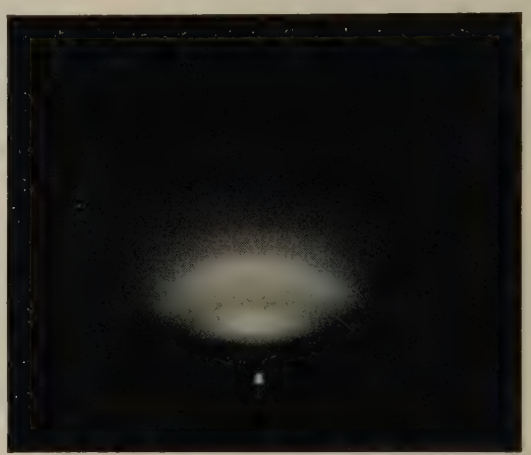


Fig. 14. Monolayer of stearic acid transfered to electropolished copper by the 'touching'' technique from very pure water at p_H 3.85. Oil/water contact angle 105°

Utilizing this "touching" technique, a series of experiments was carried out to study the effect of the p_H of the aqueous substrate on the transfer of a stearic acid monolayer to an electropolished copper surface. The water substrate was adjusted to the p_H values 4.0, 5.1 and 7.0 by the addition of dilute NaOH or HCl. Deposition occurred readily at all three p_H values with immediate expulsion of the water film. The deposited monolayers all gave strong electron diffraction monolayer patterns (see for example Fig. 14) and oil/water contact angles of 105°.

This lack of dependence of deposition behaviour on p_H of substrate is in sharp contrast to the marked variation in the type of adsorption of caprylic acid from aqueous solution on to copper discussed fully in an earlier section of this paper. It should be remembered that in adsorption from aqueous solution, the metal specimen is in contact with the solution for some minutes and may thereby have its surface considerably changed. In the "touching" technique, however, the metal surface is in contact with the substrate for 1—2 seconds only and the results suggest that, within the p_H range studied, the substrate has no apparent effect on the state of the copper surface over this very short interval of time.

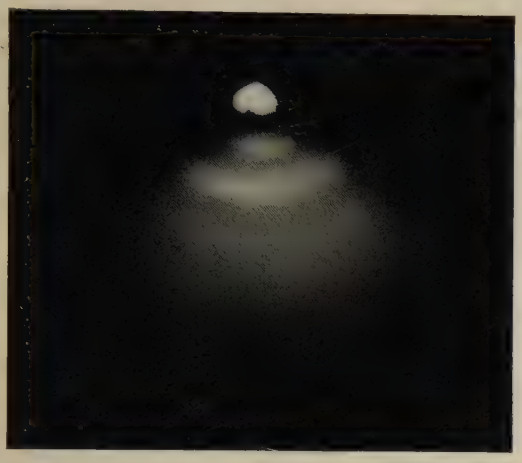


Fig. 15. Polycrystalline copper surface electropolished in phosphoric acid bath and then washed in distilled water

(c) Effect of chemical nature of copper surfaces on deposition of insoluble monolayer by the "touching" technique. It is generally accepted that copper, electropolished in a phosphoric acid bath, carries a relatively thick viscous layer, rich in copper and phosphate ions. On contact with water, it forms a fairly compact water insoluble basic copper phosphate layer. This surface layer is generally visible and white in appearance and gives an electron diffraction pattern consisting of several diffuse halos. Fig. 15 shows such a pattern. Allen (13) has reported that this basic phosphate layer provides partial protection against oxidation and may be removed by treatment with 10% orthophosphoric acid. Experiments carried out by the authors have shown that five minutes treatment with 0.05% H_3PO_4 is sufficient to remove the phosphate contamination. Fig. 16 shows an electron diffraction pattern of an electropolished single crystal of copper treated with dilute phosphoric acid. It is clear that the treatment does not result in an etching of the very flat surface.

The importance of the chemical nature of electropolished copper surfaces in the deposition of a long chain fatty acid by the new "touching" technique has been investigated. Stearic acid under a surface pressure of 20 dynes/cm. was deposited from pure water substrates on to electropolished copper surfaces, some of which had been washed with 0.05% H_3PO_4 and some with water alone.

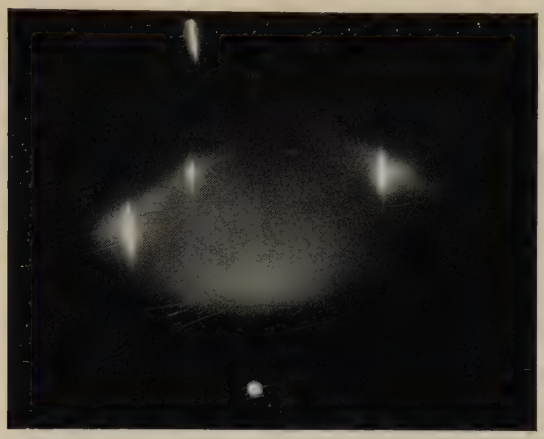


Fig. 16. Single crystal copper surface electropolished in phosphoric acid bath and then washed with dilute phosphoric acid

The copper specimens which had had the contaminating basic phosphate layer removed by treatment with phosphoric acid gave rapid deposition of the stearic acid monolayer with immediate expulsion of water from the metal surface. The monolayer on the copper surface gave a very strong monolayer band pattern as shown in Fig. 14. The electropolished copper surfaces washed only with water were also brought into contact with the stearic acid monolayer on the water surface. Although a water film moved rapidly up the polished metal surface, it was not immediately expelled. In fact it was removed partially by drainage and after some minutes by evaporation. The electron diffraction pattern obtained from the copper surface treated in this way is the same as that from a water washed electropolished copper surface (see Fig. 15). This means that although a single layer of molecules

has been transferred to the copper surface, the chemical nature of the latter is such that the molecules do not stand normally on the surface and are not detectable by electron diffraction methods. Oil/water contact angles are quite low and indicate that a well oriented coherent monolayer does not exist on such a surface.

Further experiments have been carried out on the effects of prolonged immersion in water on the reactivity of electropolished copper surfaces. It should be mentioned

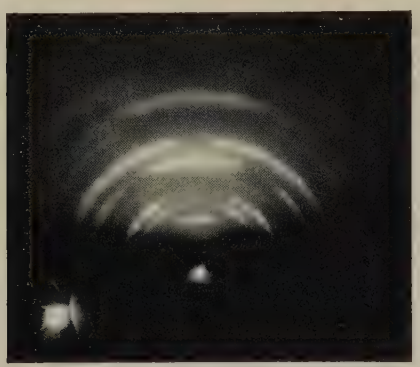


Fig. 17. Monolayer of stearic acid deposited on to electropolished copper by the normal Langmuir-Blodgett technique from pure water at p_H 4.0. Oil/water contact angle = 105°

that although phosphoric acid washed electropolished copper emerges dry during Langmuir-Blodgett deposition of stearic acid and the resultant surface is quite hydrophobic, the monolayer cannot be detected by electron diffraction techniques. Instead, the pattern (see Fig. 17) is characteristic of Cu_2O. This suggests that the immersion of the copper specimen in the aqueous substrate for 5—7 minutes, while the stearic acid monolayer is spread and compressed to a pressure of 20 dynes/cm., gives an increased oxidation of the copper. The ensuing roughening of the metal surface could easily prevent detection of the monolayer by electron diffraction.

Using the new "touching" technique for deposition described above, experiments were carried out on electropolished polycrystalline copper specimens which had been immersed approximately 5 minutes in water ($p_H = 7$) after phosphoric acid treatment and prior to touching on the monolayer covered water surface. The time for deposition was as short (1—2 seconds) as with specimens which had not been subjected to the final immersion in water. Although the copper surface was left dry and quite hydrophobic the electron diffraction pattern (Fig. 18) showed no monolayer pattern and instead a strong Cu_2O pattern. The oil/water contact angle (105° to 110°) was the same as for a monolayer detectable by electron diffraction. These experiments suggest strongly that the oxidation roughening due to immersion in water prior to deposition of the stearic acid, although preventing detection of the monolayer by electron diffraction, does not signi-

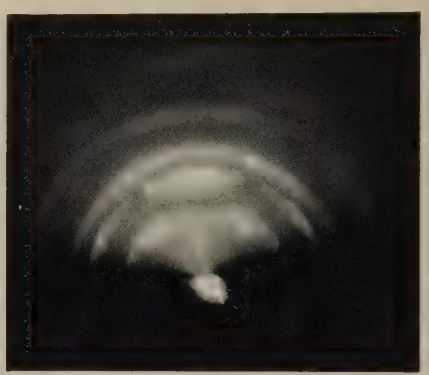


Fig. 18. Monolayer of stearic acid transferred by the "touching" technique to electropolished copper treated with 0.05% phosphoric acid and then washed for 5 mins in pure water. Oil/water contact angle 105–110°

ficantly alter the forces of attraction between the copper surface and the stearic acid molecules.

(d) Adsorption of caprylic acid on to electropolished copper. Effect of phosphate contamination. It has already been shown that a contaminating basic phosphate layer on electropolished copper can profoundly affect the reactivity of the solid surface towards deposition of an insoluble monolayer from an air/water interface. Further studies have been made on the effects of a contaminating layer on the adsorption of caprylic acid from a 10^{-3} molar aqueous solution adjusted to p_H 4. The difference observed in the behaviour of the copper surface with and without the contaminating film was quite remarkable.

An electropolished copper specimen washed only in water and then immersed in the caprylic acid solution formed a relatively thick white film on its surface. This film gave an electron diffraction pattern (see Fig. 19) characteristic of a polycrystalline layer of a copper caprylate. Its oil/water contact angle was approximately 50°.

An electropolished copper specimen treated with 0.05% H_3PO_4 for 5 minutes and then immersed in the caprylic acid solution became completely hydrophobic within a few minutes. The electron diffraction pattern (Fig. 20) of such a surface showed a weak monolayer band together with a weak ring pattern due to an unidentified product on the surface. The pattern also showed a number of elongated spots arising from the very flat copper surface. The oil/water contact angle was found to be of the order of 150°.

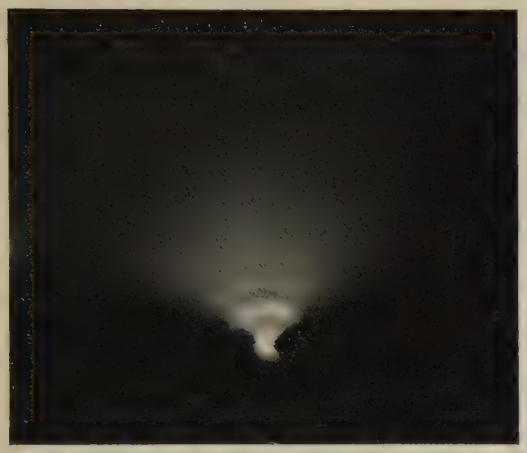


Fig. 19. Electropolished copper washed in distilled water and then immersed in 10^{-3} Molar aqueous solution of caprylic acid at p_H 4. Oil/water contact angle 50°

(e) Deposition of monolayers of soluble surface active compounds from aqueous solution by the "touching" technique. The new "touching" technique for the deposition of monolayers of insoluble molecules on solid surfaces has been applied to deposition from the surface layers solutions of amphipathic compounds. Experiments have shown that if, as with insoluble monolayers, there exists a sufficiently strong attraction between the molecules and the solid surface, then it is possible to deposit a monolayer on a wet hydrophilic metal surface merely by touching it on the surface of the solution.

The surface layer of a solution of a surface-active compound has a higher concentration of the solute molecules than the bulk. When a hydrophilic metal specimen is brought into contact with this surface, the layer of water which is drawn up the metal by capillary action has a high concentration of surface active molecules. Adsorption on to the metal occurs rapidly from this enriched solution and when the surface coverage is high enough the aqueous film retracts rapidly downwards into the solution leaving a dry, hydrophobic surface.

Monolayers of sodium dodecyl sulphate and sodium cetyl sulphate have been successfully deposited on clean electropolished copper surface by this technique. Fig. 21 shows an electron diffraction monolayer pattern of sodium cetyl sulphate deposited on copper from an aqueous solution containing 4½ mgm S.C.S. per litre.

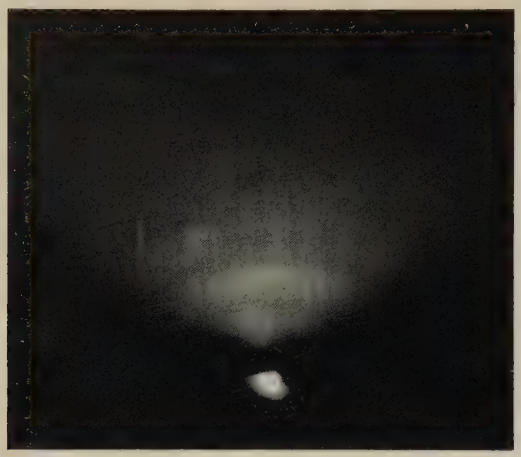


Fig. 20. Electropolished copper washed in distilled water, 0.05% phosphoric acid and then immersed in 10^{-3} Molar aqueous solution of caprylic acid at p_H 4. Oil/water contact angle 150°

Discussion

The Nature of the Electropolished Metal Surface

The electron diffraction investigations have revealed the influence of the physical and chemical nature of electropolished metal surfaces on their behaviour in adsorption of films of surface-active molecules. In order to deposit a monolayer and to observe it by electron diffraction, the basic copper phosphate film produced on a copper surface during electropolishing must be removed, at the same time avoiding any disturbance of the surface.

The implication of the new method of depositing monolayers of slightly soluble and insoluble surface active compounds on to metal surfaces is that it occurs without immersing the metal in the aqueous substrate. With reactive metals prolonged immersion usually roughens and corrodes the surface. These undesirable effects do not appear when reactive metals are immersed in solutions of soluble surface-active com-

pounds because of the rapid rate of adsorption and the consequent passivation of the metal surface.

Soap Formation

In reporting the results of the contact angle measurements it was pointed out that certain of the peaks in the curves coincided with the regions of interaction of spread monolayers of fatty acids and alkyl sulphates and the corresponding metal ions in solution, in Langmuir trough

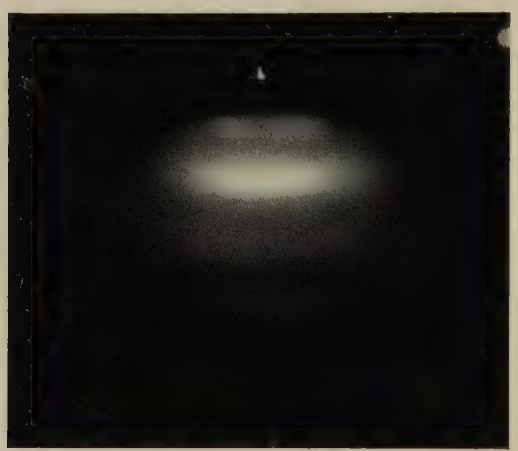


Fig. 21. Monolayer of sodium cetyl sulphate deposited from aqueous solution on to electropolished copper by the "touching" technique

experiments. These interactions have been explained, from consideration of the state of ionisation of the monolayer and the metal ions, by assuming that a basic metal soap is formed, which has an open structure determined by hydrogen bonding between hydroxyl groups of adjacent basic ions. Wolstenholme and Schulman (1) showed that the flotation of minerals containing these metal ions by fatty acids and alkyl sulphates was through the formation of a hydrophobic surface film which consisted of an adsorbed monolayer of a basic soap of this type. In the present case some of the contact angle peaks can also be correlated with basic soap formation. Where there is more than one peak in the curve it is usually found that the smaller is the peak which corresponds to the formation of the basic soap.

In many of the curves, however, there are two peaks. In one case, namely caprylic acid on copper, the second peak coincided with a second region of interaction noticed by Spink and Sanders (8) in experiments with stearic acid monolayers on copper solutions. From an analysis of the material of the monolayer they showed that this interaction corresponded to the formation of a copper di-stearate. Such a soap would not have the open structure of the basic soap since it contains no hydroxyl groups, and this is reflected in the smaller area per molecule in the trough experiments and the much higher contact angle. It is shown later that its adherence to the metal surface is also different from that of the basic soap. It was reasonable to suppose that the other instance (SDS on aluminium) of a very high contact angle peak at a more acid p_H than the basic soap peak, was also due to the formation of (in this case) a mono-basic soap or a normal soap.

In order to verify the existence of this aluminium soap, a solution of aluminium sulphate was added to a solution of SDS at p_H 2. A white precipitate was formed which was filtered off and washed and dried. It was found to be insoluble in benzene or ethyl alcohol but it dissolved in a mixture of the two. Chemical analysics revealed this soap as aluminium tridodecyl sulphate.

Types of Adsorption

It has been possible to correlate the coefficient of friction and the contact angle measurements, collected together in Table 1 by assuming four distinct types of adsorption which may occur when metal surfaces are immersed in aqueous solutions of amphipathic compounds.

(a) Physical adsorption. A physically adsorbed film will provide little hindrance to the formation of intermetallic junctions in the sliding of metal surfaces. The effect on the coefficient of friction will be small. It will however change the wettability leading to the formation of a contact angle as Shafrin and Zisman (14) have shown. The adsorption of DTAB on to iron and aluminium surfaces at alkaline p_Hs is of this type.

That the lubrication offered by physically adsorbed films is negligible, was already known from the observations of Sameshima (15) with fatty acids on glass, and by the later investigation of Bowden and Tabor (16) with fatty acids on unreactive metals such as platinum and nickel.

b) Chemisorption. The firmer anchorage of the polar groups to the surface, implied in the much higher heat of adsorption, which is a characteristic of chemisorption, leads to the formation of a film which

is much less likely to be disrupted in sliding, and will therefore have a low coefficient of friction. The films formed on the three metals in alkyl sulphate and fatty acid at the p_H of basic metal soap formation, in general fall into this category. The dry friction is low. The two notable exceptions in the six examples of this type of adsorption are caprylic acid on aluminium and iron. The former of these has certain features, mainly the extremely high contact angle, which suggests that it is an example of precipitation adsorption, dealt with below.

The immobility of adsorbed patches of an incomplete monolayer and their preferential adsorption on the tops of asperities on the surface, which it has been pointed out, are the points of inter-metallic contact. This explains why this type of film is able to give a low coefficient of friction although the coverage is incomplete.

(c) Precipitation or flocculation adsorption. The coefficient of friction in the regions where normal soaps are formed is usually higher than that of the basic soap. It is suggested that this is due to the presence of a hydrophobic reaction compound loosely adhering to the surface. It is sufficiently adherent to stifle further reaction of the metal with the solution, and is also not disturbed in the contact angle determinations, but it is quite unable to withstand the severe mechanical deformation which it experiences in sliding.

These films are divided into two types, indicated by**, and *** in Table 1. The first type is due to the precipitation of insoluble soaps, copper di-caprylate on the surface of copper, and aluminium tri-dodecyl sulphate on aluminium. The basic aluminium caprylate also seems to form an adsorbed film of this type.

Whether or not a precipitated soap film is formed, depends entirely on the solubility of the bulk soap. Such a film is not formed on copper by SDS at low p_H because the reaction product is appreciably soluble, as observed by Cuming (7).

The other type of precipitation adsorption involves the precipitation of an insoluble inorganic compound of the metal followed by adsorption of the amphipathic ions on to the precipitate. The two examples are the adsorption of SDS on to iron at p_H 5 and the adsorption of DTAB on electropolished copper. The inorganic compound in the former case is ferric hydroxide, and the latter a basic copper phosphate.

Colloidal sols of ferric hydroxide are known to be positively charged (McBain) (17) and can form on the surface of solution as invisible films which can be deposited on solid surfaces in the same way as Langmuir-Blodgett layers (Mokrushin) (18). Adsorption of the negatively charged dodecyl sulphate anion on to the positively charged particles of the sol adhering to the surface is the result of electrostatic attraction.

The basic copper phosphate which is derived from the electrolytic polishing bath, would have a strongly negatively charged surface. Adsorption of the cationic detergent DTAB occurs in this case also by electrostatic attraction.

Thus although the mechanism of formation of the two types of precipitated hydrophobic film is different, the evidence of the friction results and electron diffraction indicate that they both consist of loosely adherent particles of a precipitate with a hydrophobic surface. Although the lubricant properties of such a film are negligible it can have important applications where the metal surface is not subjected to such violent disturbance, such as in flotation or corrosion inhibition.

(d) Sensitised adsorption. This type of adsorption is somewhat different from the previous categories, since the adsorbate does not react directly with the surface, but with a previously chemisorbed adsorbate. It occurs where there is a strong affinity between the two types of molecule. This affinity, determined at the air/water interface is influenced largely by the forces of attraction between the polar parts of the two molecules and by the scope which is given for the development of the van der Waals' forces between the non-polar parts of the molecules. The effect of the latter factor is governed by the configuration of the non-polar group, and is greatest when these groups are a simple straight hydrocarbon chain in each molecule.

On the solid surface further restrictions are placed on the interaction since the polar group of the primary adsorbate, or sensitiser, is already in close association with the basic metal ion network on the surface, which dictates the space which is available for the secondary adsorbate or penetrant molecule. According to Goddard and Schulman (19) the area per cholesterol

molecule in a monolayer penetrated by SCS is between 60 and 68 Å². This figure does not bear any simple relation to the area per molecule for SCS spread on copper or aluminium solutions (36 and 38 Å² respectively) and it is therefore obvious that the structure of the mixed film on copper or aluminium surfaces is very different from the mixed film on the liquid surface. So far electron diffraction investigations have failed to elucidate this structure. The friction measurements and the observations of the wear and fretting behaviour show that it has considerable mechanical properties.

Another important feature of the mixed film is the rate at which the film is adsorbed on to the surface. In fretting corrosion, where the motion is oscillatory and often of very high frequency, the rapid rate of re-formation compared with the relatively slow adsorption of the single component film, is important.

At the air/water interface amphipathic compounds containing a strongly dissociated head group such as a sulphate or quaternary ammonium compound take a very long time to come to equilibrium indicated by the slow change of the surface tension, often lasting several days. The graphs plotted by Goddard and Schulman (19) for films of cholesterol penetrated by SCS show that complete equilibrium of the stoichiometric complex is attained in a period of five minutes. This difference is due to the shielding action of the weakly polar cholesterol molecule. An approaching sulphate molecule is not repulsed by the sulphate molecules already adsorbed as it would be in the absence of the cholesterol.

In the oil water emulsion the mixed film is already in existence in the oil/water interface. It merely requires some impetus to transfer it to the surface of the metal. It seems that this occurs where there is soap formation between the amphipathic stabilising agent and the metal. On aluminium both types of soap formed with alkyl sulphate were able to attract the mixed film to the surface. Since CTAB does not form a soap with aluminium the coefficient of friction of the CTAB emulsion containing cholesterol is uniformly high.

This work was carried out during the tenure of Consolidated Zinc Studentships at Trinity Hall, Cambridge, on the part of two of the authors (R. B. W. & J. A. S.). Further financial support was provided by Almin Limited and C. S. I. R. O. (Australia).

Summary

Oil/water contact angles, coefficient of friction and electron diffraction have been used to study the adsorption of three long chain surface-active substances (a fatty acid, a sulphate and a substituted amine, from aqueous solution on to electropolished copper, aluminium and iron. According to the p_H of the solution, the adsorption occurs by one of the following processes (a) physical adsorption, (b) chemisorption, (c) adherence of a precipitate, (d) sensitised adsorption to form a mixed film. Certain applications e.g. lubrication and the prevention of fretting corrosion, are discussed in relation to the structure and rate of adsorption of the four types of film. The first requirement for an efficient lubricant film is the chemisorption of the long chain compound as a basic metal soap. The film is considerably strengthened by subsequent adsorption of a less polar compound, such as cholesterol, by process (d). A suitable vehicle for the two compounds is an oil/water emulsion.

Electron diffraction has been used to determine the physical and chemical nature of the electropolished metal surfaces. Adsorbed monolayers can only be detected on extremely smooth surfaces. A new technique is described for depositing insoluble monolayers on reactive metals, which avoids the roughening of the metal surface experienced in the normal Langmuir-Blodgett method.

Zusammenfassung

Randwinkel Öl-Wasser, Reibungskoeffizient und Elektronenstrahlbeugung wurden benutzt zum Studium der Adsorption dreier langkettiger Substanzen (eine Fettsäure, ein Sulfat und ein substituiertes Amin) aus wäßriger Lösung heraus auf elektropoliertes Kupfer, Aluminium und Eisen. Entsprechend dem p_H-Wert der Lösung geschieht die Adsorption durch einen der folgenden Prozesse:

a) Physikalische Adsorption, b) Chemisorption, c) Haftung eines Niederschlags und d) sensibilisierte Adsorption unter Bildung eines Mischfilms.

Einige Anwendungen, z. B. Schmierung und die Verhinderung von Reibungskorrosion, wurden unter Berücksichtigung der Struktur und der Adsorptionsgeschwindigkeit der vier genannten Typen von Adsorptionsschichten diskutiert. Die erste Bedingung für wirksame Schmierung ist die Chemisorption der langkettigen Substanz als basische, metallorganische Verdünnung (Seife). Der erhaltene Adsorptionsfilm erfährt eine beachtliche Verfestigung durch nachfolgende Adsorption (nach dem Prozeß d) einer schwächer polaren Substanz, wie des Cholesterols. Ein brauchbarer Träger für beide Komponenten ist eine Öl-Wasser-Emulsion.

Zur Aufklärung der chemischen und physikalischen Eigenschaften der elektropolierten Metalloberflächen wurde die Elektronenstrahlbeugung eingesetzt. Adsorbierte Monoschichten können nur auf extrem ebenen Oberflächen beobachtet werden. Zur Verhinderung der Aufrauhung von Metalloberflächen, wie sie von der Langmuir-Blodgett-Methode her bekannt ist, wurde eine neue Auftragungstechnik für unlösliche Monoschichten auf reaktionsfähige Metalloberflächen entwickelt.

References

1) Wolstenholme, G. A. and J. H. Schulman, Trans. Farad. Soc. **46**, 475 (1950); **47**, 788 (1951).

2) Schulman, J. H. and M. Z. Dogan, Trans. Farad. Soc. **50**, 158 (1954).

3) Thomas, J. G. N. and J. H. Schulman, Trans. Farad. Soc. **50**, 1131 (1954).

4) Schulman, J. H. and J. Leja, Kolloid-Z. **136**, 107 (1954).
5) Bowden, F. P. and D. Tabor, Friction and Lubrication of Solids, 74 (London 1950).
6) Eldredge, K. R., Ph. D. Thesis (Cambridge University 1953).
7) Cuming, B. D., Ph. D. Thesis (Cambridge University 1954).
8) Spink, J. A. and J. V. Sanders, Trans Farad. Soc. **51**, 1154 (1955).
9) Hirst, W. and J. K. Lancaster, Proc. Roy. Soc. A **223**, 324 (1954).
10) Blodgett, K. B., J. Amer. Chem. Soc. **57**, 1007 (1935).
11) Bikerman, J. J., Proc. Roy. Soc. A **170**, 130 (1939).
12) Spink, J. A., M. Sc. Thesis (Melbourne University 1954).
13) Allen, J. A., Trans. Farad. Soc. **48**, 273 (1952).
14) Shafrin, E. G. and W. A. Zisman, Monomolecular Layers (New York 1954).
15) Sameshima, J., Rev. Phys. Chem. **14**, 55 (1940).
16) Bowden, F. P. and D. Tabor, Friction and Lubrication of Solids, 202 (London 1950).
17) McBain, J. W., Colloid Science, 189 (London 1950).
18) Mokrushin, S. G., Trans. Farad. Soc. **43**, 1 (1947).
19) Goddhard, E. D. and J. H. Schulman, J. Colloid Sci. **8**, 309 (1953).

Diskussion

H. Goetz (Pasadena, Calif., USA): Wie groß ist die Stabilität (physikalisch: gegen Druckbeanspruchung, chemisch: gegen Oxydationseinflüsse) solcher Schichten?

Falls nämlich Molekülschichten mit hoher Stabilität möglich sind, so könnten diese Methoden wahrscheinlich auf die Behandlung von Filterfasern etc. Anwendung finden und deren Fähigkeit zur irreversiblen Haftung von luft- oder flüssigkeitssuspendierenden Partikeln, hydrophober oder hydrophiler Natur, steigern.

Die vorgetragenen Befunde haben sicher eine über die spezielle Anwendung auf den Oberflächenverschleiß weit hinausgehende Bedeutung.

J. L. von Eichborn (z. Zt. Essen): Da der Reibungskoeffizient ja auch von weiteren Bedingungen wie Außendruck und Gleitgeschwindigkeit abhängt, wenn man mit hohen Drucken und geringen Geschwindigkeiten in das Gebiet der „Grenzreibung" bzw. „Grenzschmierung" kommt, möchte ich fragen, ob Ihre Reibungsversuche außerhalb dieses Gebietes bei fast reiner „Flüssigkeitsreibung" durchgeführt waren. Denn im Unterschied zu Ihrem Befund hat sich bei Versuchen von R. Ramsauer früher ein um so höherer Verschleiß (wear) ergeben, je besser und fester haftend die Schmieradsorptionsschicht war.

Dieser gegenläufige Effekt von Schmierung (lubrication) und Verschleiß (wear) im Gebiet der „boundary lubrication" ist im Hinblick auf die Beeinflussung der mechanischen Festigkeit von Festkörpern, wie Fließgeschwindigkeit (Rehbinderer; Masing), Schleifhärte (Engelhardt), Ritzhärte (J. Kluge), durch das äußere Medium wichtig.

H. Umstätter (Berlin): Das erstaunliche Ergebnis dieser Arbeit ist die starke p_H-Abhängigkeit der Reibungskoeffizienten im Gebiete der Grenzphasenreibung. Diese Ergebnisse stimmen qualitativ überein mit dem Ergebnis der Versuche, die Prof. Pfender (B.A.M. Berlin-Dahlem), vor Jahren durchgeführt hat (D.R.G.-Berichte 1951). Es handelt sich um Stauchversuche an Bleischrotkugeln, die zeigen, daß die Verformung ausgeprägte Abhängigkeiten von dem Seifengehalt der NaOH-Konzentration (p_H-Wert) zeigt.

Das ist von großer praktischer Bedeutung für die Schmiermittel, die bei der bildsamen Formgebung verwendet werden.

Die Versuche von Herrn Schulman sind vor allem darum von grundsätzlicher Bedeutung, weil sie erneut zeigen, wie aussichtsreich die molekularphysikalische Reibungsforschung sein kann und wie groß die Grenzphaseneffekte sein können.

Zur Frage, wie hoch die Drucke sind, die solche adsorbierte Schichten aushalten, wäre zu sagen, daß sie unter den Bedingungen des V.K.A.-Gerätes (ca. 41000 kg/cm² im Mittel) nicht mehr schmieren, weil sie dann gecrackt werden. Diesen Bedingungen halten nur solche Substanzen stand, die ihre Entstehung einer pyrogenen Synthese verdanken und daher den hohen Temperaturen (Sintertemperatur des Eisens) standhalten. Die sog. Oiliness Dopes sind daher nur für mittlere Drucke verwendbar.

Schlußwort: J. H. Schulman (Oxford):

Answer to Professor Goetz: 1. Pressure loading before breakdown of the mixed film 20 kg per sq. millimetre.

2. The films are chemically inert against oxidation at normal temperatures.

3. It could be expected that these types of adsorbed films would be suitable for changing the physical chemical characteristics of filter fibres etc.

Answer to Dr. von Eichborn: The experiments were carried out with relative velocities between the sliding surfaces of 0.05 cm per sec., i. e. within the region of boundary lubrication. In a system where the mating surfaces pass continually over each other, the rate of wear may be decreased by the presence of a compacted layer of oxide debris which has a cushioning effect. Davies [Annals of the New York Academy of Sciences **53**, 919 (1951)] has shown that the presence of a surface active agent, such as a fatty acid, can increase the rate of wear by dispersing the oxide particles in the lubricant.

In the present work the wear was assessed from the amount of tearing of the surface produced by a single passage of the slider. The striking difference in the appearance of the track produced on aluminium lubricated with two different emulsions shows that the effects are primarily due to the adsorbed layer rather than to the properties of the underlying metal.

Aus dem Institut Pasteur, Paris (Frankreich)

Adsorption in wäßrigen Phasen und van der Waalssche Kräfte

Von D. G. Dervichian

Mit 16 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 1. Dez. 1955)

In einer 1933 veröffentlichten experimentellen Arbeit (1) habe ich gezeigt, daß die Adsorption von Fettsäuren von 8–11 Kohlenstoffatomen an der Grenzfläche Wasser – Luft nicht so regelmäßig mit der Konzentration zunimmt, wie es die von Freundlich oder Langmuir aufgestellten Gleichungen verlangen ließen: In der Tat, wenn man die Konzentration c der Lösung allmählich stärker werden läßt, nimmt zuerst die Oberflächendichte Γ an adsorbierten Molekülen langsam und im Verhältnis zur inneren Konzentration c zu (Abb. 4). Dann ergibt sich in einem ziemlich geringen Intervall der Konzentration ein viel schnelleres Anwachsen der Anzahl der adsorbierten Moleküle. Nach diesem Intervall wächst die Adsorption wieder langsam mit der Konzentration.

Obwohl es sich um die Oberfläche von wäßrigen Lösungen handelt, können diese Feststellungen und ihre Deutung dazu beitragen, das Problem der Adsorption von Gasen auf festen Oberflächen zu klären. Auch in diesem Falle sind Diskontinuitäten in der Variation der Adsorption bei Gasdruck beobachtet worden (2, 3). Außerdem sind die beschriebenen Tatsachen selbst interessant, weil sie in Zusammenhang mit den Besonderheiten stehen, die man beim Phänomen der Benetzung und dem des Schäumens beobachtet hat. Die relativ plötzliche Variation der Adsorption in einem bestimmten Konzentrationsbereich der Lösung scheint tatsächlich in direkter Beziehung zu stehen mit der Existenz des Schaumstabilitätsmaximums (4, 5, 6, 7) oder des Benetzungsmaximums (8), die von verschiedenen Forschern bei gewissen Konzentrationen oberflächenaktiver Substanzen beobachtet wurden.

Zu diesen in dem ersten schon weit zurückliegenden Bericht angestellten Feststellungen kommen andere, noch unveröffentlichte Ergebnisse hinzu, sowie erst kürzlich erfolgte Bestimmungen. Es ist heute möglich, diese Ergebnisse in ihrer Ganzheit zu interpretieren. Die bei der ersten Arbeit angewandte Meßmethode erlaubte es, den durch die Adsorptionsschicht erzeugten Oberflächendruck mittels eines senkrecht darauf gerichteten Luftstroms direkt zu bestimmen. Die Einzelheiten dieser Methode sind früher beschrieben worden (9, 1). Die neuen Ergebnisse wurden erzielt durch Messung der Oberflächenspannung entweder mit Hilfe der Wilhelmy-Platte (Apparat von Dognon und Abribat) oder durch Abreißen des Ringes (Apparat von Lecomte du Nouy). Die neuen Messungen wurden an Lösungen von Fettsäuren mit kürzeren Ketten (6, 7 und 8 C-Atomen) durchgeführt.

Man weiß, daß die Abnahme der Oberflächenspannung im Verhältnis zu Wasser gleich dem Oberflächendruck der adsorbierten Schicht ist:

$$\pi = \gamma_0 - \gamma$$

oder anders gesagt:

$$\pi = -\Delta\gamma.$$

Experimentelle Methode

Die Lösungen verschiedener Konzentration wurden durch Verdünnung einer Mutterlösung hergestellt. So werden die relativen Fehler auf ein Minimum beschränkt. Das für die Lösung verwendete Wasser wurde durch Hinzufügen einiger Tröpfchen HCl stets auf p_H 2 gebracht. So kann die Fettsäure als nicht ionisiert betrachtet werden. Die wichtigste Eigenart der Methode besteht darin, daß nach Einfüllen der Lösung in das Meßgefäß ihre Oberfläche durch Anwendung der Technik der unlöslichen monomolekularen Schicht gereinigt wird, d. h., daß man die Oberfläche mit Talkpulver bestreut und dann seitlich darüber bläst, um die schon adsorbierte Schicht wegzufegen, und diese Schicht mit Hilfe eines zugespitzten, an die Wasserstrahlpumpe angeschlossenen Rohres aufsaugt.

Der Oberflächendruck wurde in bestimmten Zeitabständen gemessen, nachdem eine erste Messung so rasch als möglich nach Reinigung der Oberfläche erfolgt war. So konnte man die Veränderung des Oberflächendruckes als Funktion der Zeit bis zum Erreichen des Gleichgewichtswertes – nach einer mehr oder weniger langen Zeit – verfolgen. Alle Messungen wurden bei Zimmertemperatur vorgenommen, d. h. zwischen 18 und 21° C.

Abb. 1 und 2 stellen die Kurve der sich im Laufe der Zeit ergebenden Veränderungen des Oberflächendruckes bei Undecylsäure-Lösungen dar. Jede Kurve bezieht sich auf eine andere Konzentration c der Lösung. Die ist in mol/cm³ ausgedrückt, und die Einheit im Falle dieser Abbildungen ist 10^{-8} mol/cm³.

Man stellt vor allem bei den Kurven, die sich auf die schwächsten Konzentrationen beziehen, fest, daß der Oberflächendruck,

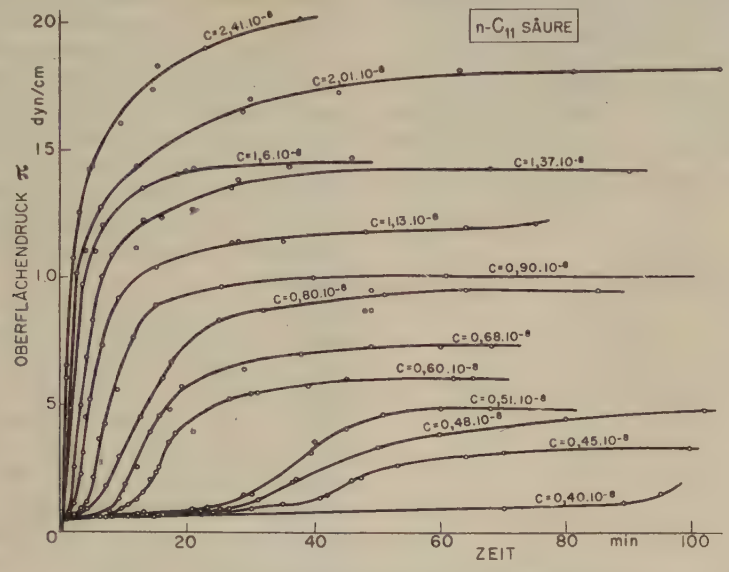


Abb. 1. Anstieg des Oberflächendrucks mit der Zeit

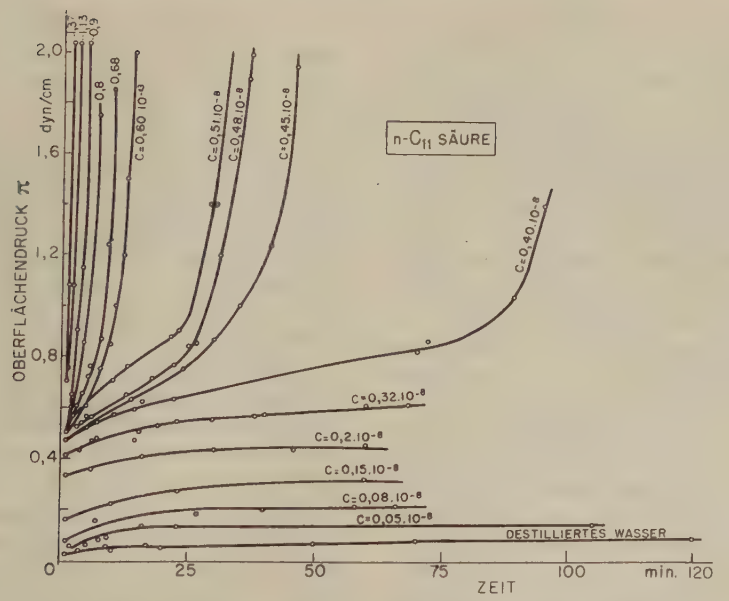


Abb. 2. Ausschnitt aus Abb. 1 für kleine Ordinatenwerte

Ordinaten geben den Oberflächendruck π an, oder anders ausgedrückt den Abfall der Oberflächenspannung γ. Die Abszissen zeigen die Zeit in Minuten an. Man sieht, daß der Gleichgewichtswert erst nach 40 oder 60 Minuten erreicht wird, bei stark verdünnten Lösungen sogar noch später. Die Lösungskonzentration nachdem er sich erst nur langsam veränderte, später, in einem gewissen Zeitabschnitt, ziemlich schnell zunimmt. Die Geschwindigkeit der Veränderung nimmt nachher ab, und der π-Wert strebt sehr langsam dem Gleichgewichtswert zu. Man kann sogar feststellen, daß auch destilliertes Wasser im Laufe

der Zeit eine wenn auch sehr geringe Veränderung seiner Oberflächenspannung aufweist. Dies ist auf die Adsorption aktiver Verunreinigungen, die es immer enthält, zurückzuführen. Aber das schließliche Absinken ist immer geringer als 0,1 dyn.

Bevor wir die Adsorptionsveränderungen im Laufe der Zeit untersuchen, wollen wir unsere Aufmerksamkeit auf den nach dem Gleichgewicht erreichten Wert richten. Diese Werte allein können zur Berechnung der Oberflächenkonzentration bei Anwendung

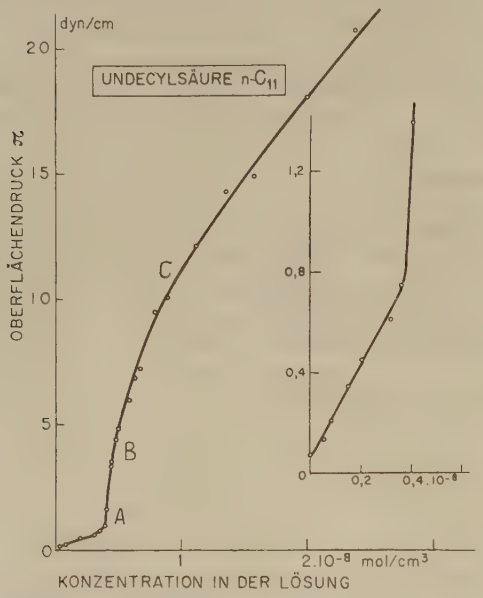


Abb. 3. Endwerte des Oberflächendruckes, entnommen aus Abb. 1, als Funktion der Konzentration der Lösung

der bestimmten Gibbsschen Gleichung dienen. Man kann also eine Kurve der Gleichgewichtswerte des Oberflächendruckes – wie sie auf den Kurven der Abb. 1 dargestellt sind – in Abhängigkeit von der Konzentration zeichnen. So erhält man Abb. 3.

Wenn man von reinem Wasser ausgeht und progressiv die Konzentration der Fettsäure in der Lösung steigert, stellt man fest, daß der Oberflächendruck erst langsam und im Verhältnis zur Lösungskonzentration ansteigt (OA), bis ein Oberflächendruck (oder anders gesagt: ein Abfall der Oberflächenspannung) von 0,7–0,8 dyn/cm erreicht ist. Von diesem Punkt A an steigt der Oberflächendruck viel schneller mit der Konzentration an. Dann biegt die Kurve, wenn die Konzentration der Lösung weiter zunimmt, um. Man kann auf der Kurve schon den Beginn einer ersten Neigungsänderung (B) bei ungefähr 4 dyn und einer zweiten (C) bei ungefähr 10 dyn bemerken.

In derselben Abbildung ist, jedoch in größerem Maßstabe, der Anfang der Kurve gezeichnet, die sehr geringen Konzentrationen entspricht. Man sieht, daß in diesem Gebiet die Kurve geradlinig verläuft. Man bemerkt ferner, daß sie nicht vom Ursprung ausgeht. Aber der Anfangsdruckwert (0,07 dyn/cm) entspricht genau dem spontanen Absinken der Oberflächenspannung destillierten Wassers, das auf Spuren von darin enthaltenen Verunreinigungen zurückzuführen ist. Man müßte also in Wirklichkeit diesen Wert von 0,07 dyn von allen gemessenen Druckwerten abziehen, so, als bestünde Additivität in der Adsorption bei sehr schwachen Konzentrationen.

Man sieht, daß die im Falle der Undecylsäure verwendeten Konzentrationen etwa 10^{-8} mol/cm³ oder 10^{-5} mol pro Liter betragen. Bei so großen Verdünnungen ist es erlaubt, die Gibbssche Adsorptionsgleichung anzuwenden, indem man Konzentrationen anstelle der Aktivitäten der Lösungen verwendet. Je nachdem, ob man die Oberflächenspannung γ oder den Oberflächendruck π in Betracht zieht, wird die Gibbssche Gleichung

$$\Gamma = -\frac{c}{RT}\frac{d\gamma}{dc}$$

oder

$$\Gamma = \frac{c}{RT}\frac{d\pi}{dc}$$

geschrieben, da $-d\gamma = d\pi$ gilt.

In diesem Gesetz drückt Γ die Oberflächendichte in mol pro cm² aus und c die Konzentration in der Lösung in mol pro cm³. Es genügt also, um die verschiedenen Werte von Γ zu berechnen, für jeden Wert von c die Neigung $\frac{d\pi}{dc}$ aus der Kurve in der Abb. 3 zu bestimmen und sie in die Gibbssche Gleichung einzusetzen. Auf diese Weise wurden die verschiedenen Werte der Oberflächenkonzentration Γ in Abhängigkeit von der Lösungskonzentration c und die Abb. 4 erhalten.

Man sieht so als Folge der Kurvenform, welche den Oberflächendruck in Abhängigkeit von der Lösungskonzentration darstellt (Abb. 3), daß, wenn man von reinem Wasser ausgeht und allmählich die Konzentration steigt, die Oberflächendichte Γ (Abb. 4) erst langsam und proportional zur Konzentration der Lösung c zunimmt, bis sie den Wert von $0{,}25 \cdot 10^{-10}$ mol/cm² erreicht hat (OA). Eine einfache Rechnung zeigt, daß für diese Oberflächendichte die verfügbare Molekularoberfläche ungefähr 650 Å² beträgt. Von diesem Punkt A an wird die relative Zunahme

der Oberflächendichte mit der Konzentration in der Lösung plötzlich größer, als ob die Moleküle viel leichter adsorbiert werden würden. Dies geschieht so lange, bis die Oberflächendichte $3{,}5 \cdot 10^{-10}$ mol/cm² erreicht ist. Die verfügbare Molekularoberfläche beträgt dann 47 Å². Von diesem zweiten Punkt B an erfolgt die Adsorption wieder schwerer, und die Oberflächendichte nimmt verhältnismäßig schwächer zu, obwohl die Konzentration der Lösung steigt (BC).

Da wir der Abb. 3 zufolge einerseits die Beziehung zwischen dem Oberflächendruck und der Konzentration der Lösung besitzen und andererseits, gemäß der letzten berechneten Kurve (Abb. 4), die Veränderung der Oberflächendichte in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung, kann man diese letzte Variable eliminieren und eine neue Kurve zeichnen, die gleich den Oberflächendruck in Abhängigkeit von der Oberflächendichte ergibt, das heißt eine Isotherme der adsorbierten Schicht (Abb. 5). Man sieht jetzt, daß der anfängliche geradlinige Teil OA, in dem der Oberflächendruck im Verhältnis zur Oberflächendichte gemäß einer Neigung gleich RT zunimmt, einem Gebiet entspricht, in dem die adsorbierte Oberflächenschicht sich wie ein ideales Gas verhält. Wir haben gesehen, daß dieses Gebiet bis zu einer Mole-

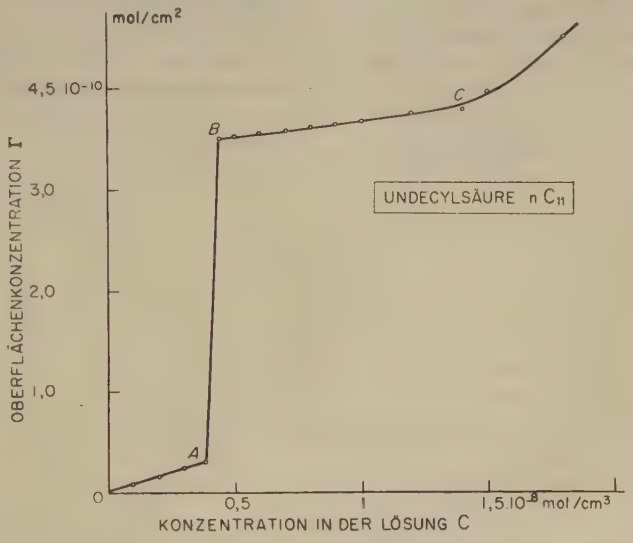


Abb. 4. Oberflächendichte im Gleichgewichtsfall als Funktion der Konzentration der Lösung

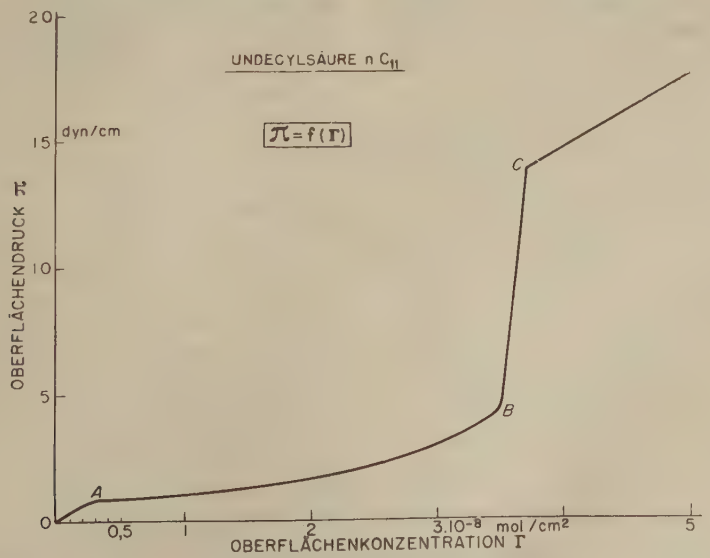


Abb. 5. Adsorptionsisotherme ermittelt aus den Werten der Abb. 3 und 4

kularoberfläche von 650 Å² reicht, d. h. bis zu einem mittleren Abstand der Moleküle von ungefähr 26 Å. Man versteht, daß für größere Abstände zwischen Molekülen als 26 Å noch keine Wechselwirkung zwischen den Molekülen der Oberfläche besteht. Von diesem Punkt *A* an nimmt die Neigung der Druckkurve in Abhängigkeit von der Oberflächendichte ab (Abb. 5), wie dies auch beim Zu-

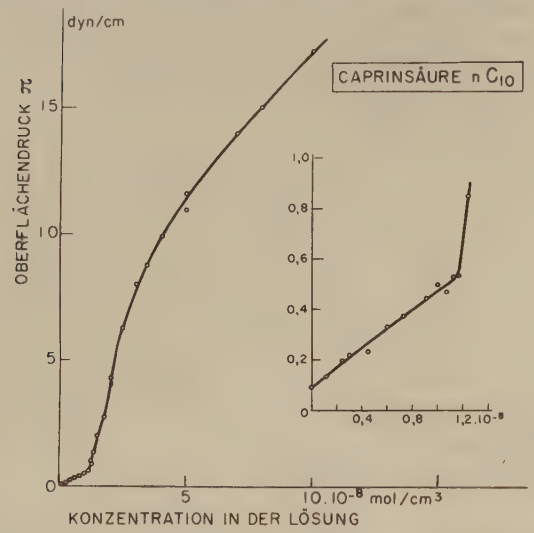


Abb. 6. Wie Abb. 3 für Caprinsäure

sammendrücken von Gasen geschieht, die sich nur wenig über ihrer kritischen Temperatur befinden. Dann beginnt plötzlich bei der Oberflächendichte von $3{,}5 \cdot 10^{-10}$ mol/cm² (Punkt *B*) der Oberflächendruck sehr schnell zu wachsen. Wir haben gesehen, daß diese Oberflächendichte einer Fläche von ca. 50 Å² pro Molekül auf der Oberfläche der Lösung entspricht. Bei Molekularoberflächen derselben Größe (50–60 Å²) nimmt man an, daß in monomolekularen Schichten von unlöslichen Stoffen in flüssigem Zustand die Moleküle sich berühren. Man behauptet gewöhnlich, daß bei kleinen Flächen die Schicht weniger zusammendrückbar ist und daß der Druck, wie hier, mit der Oberflächendichte schneller zunimmt.

Die plötzliche Änderung, die man beobachtet, nachdem die Lösungskonzentration $1{,}4 \cdot 10^{-8}$ mol/cm³ (Punkt *C*, Abb. 5) über-

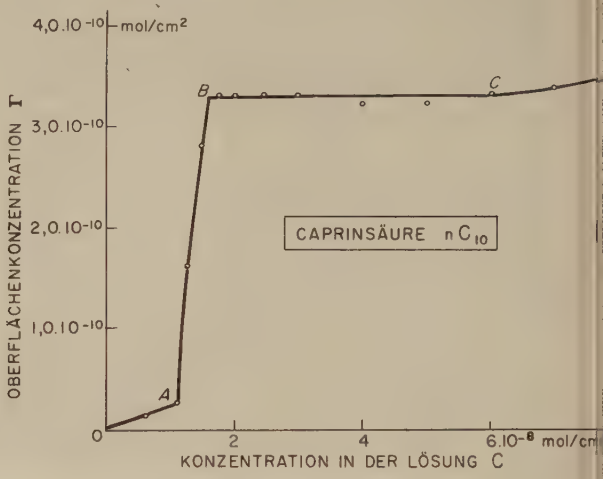


Abb. 7. Wie Abb. 4 für Caprinsäure

schritten hat, wird sehr wahrscheinlich auf das Auftreten von Mizellen in der Lösung zurückzuführen sein. Es ist bekannt, daß in Lösungen von kolloiden Elektrolyten, wie z. B. von Seifen oder Natrium-Alkylsulfaten, eine kritische Konzentration für das Auftreten von Mizellen existiert. Durch Messen der Leitfähigkeit ist gezeigt worden, daß die Lösungen von Alkylsulfosäuren die gleichen Eigenheiten aufweisen (10). Dies alles läßt

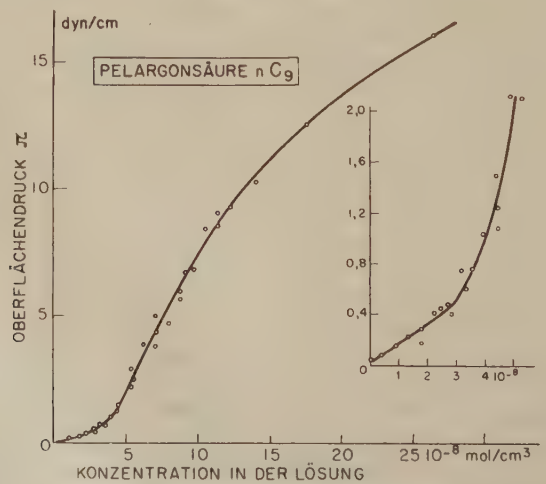


Abb. 8. Wie Abb. 3 für Pelargonsäure

nun vermuten, daß bei Lösungen von Fettsäuren genügend langer Kette eine Assoziation der Moleküle zu Mizellen auch unterhalb einer gewissen Konzentration stattfindet.

Wenn man jetzt von neuem die Abb. 4 betrachtet, stellt man fest, daß die große Zunahme der Oberflächendichte mit der Konzentration genau von dem Augenblick an erfolgt, in dem die molekulare Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Molekülen beginnt (Punkt A) und bis zu dem Augenblick anerheblich zu werden beginnen, noch dieselben Diskontinuitäten in der Adsorption feststellbar sind, wie die Abb. 9 und 10 zeigen, in die gleichzeitig die Kurven des Oberflächendruckes π und die Oberflächenkonzentration Γ in Abhängigkeit von der Konzentration c der Lösung eingezeichnet sind.

Für diese verschiedenen Fettsäuren endet der geradlinige Anfangsteil OA der Kurve (das Gebiet echter Gase, ohne Molekularwechselwirkungen) zwischen 700 und 1000 Å² pro Molekül, und bei allen liegt der Wert der

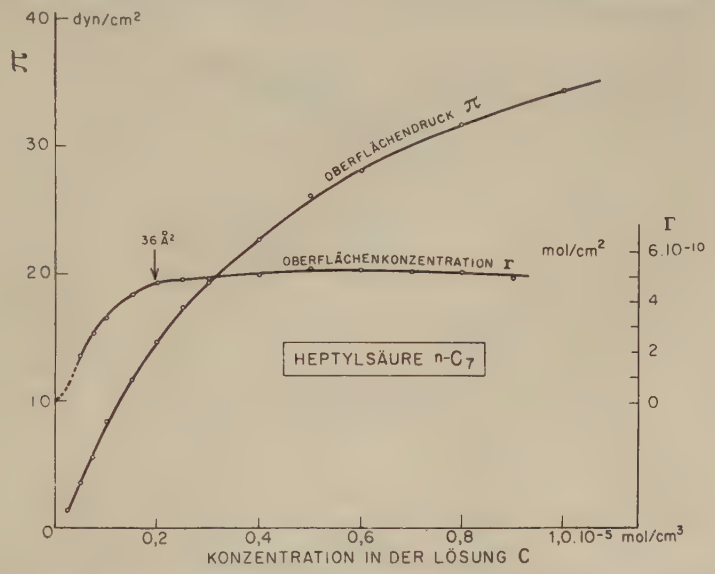


Abb. 9. Oberflächendruck und Oberflächenkonzentration gegen Konzentration der Lösung für Heptylsäure

hält, in dem die Oberflächendichte einen Wert erreicht, bei dem die Moleküle sich berühren (Punkt B). Von diesem Augenblick an ergibt sich ein Hindernis für die Adsorption. Man stellt auch fest, daß der interessante Durchgang durch die drei verschiedenen Adsorptionsbereiche OA, AB, BC vor Erreichen der Konzentration von $1{,}4 \cdot 10^{-8}$ mol/cm³ stattfindet, die in der Isotherme der Abb. 5 durch den Knick im Punkte C dargestellt ist. Bei den Lösungen von Undecylsäure sind die Konzentrationen $< 1{,}4 \cdot 10^{-8}$ mol/cm³ die für uns interessantesten.

Die Ergebnisse an Caprinsäure (C_{10}) sind vollkommen analog, wie man aus den Abb. 6 und 7 sehen kann, ebenso die an Pelargonsäure (C_9) (Abb. 8). Bei Berechnung der Oberflächendichte in Anwendung der Ergebnisse der von Frumkin (11) gemachten Messungen an C_8-Säure, findet man dieselbe plötzliche Adsorptionsveränderung. Es ist hervorzuheben, daß selbst mit Heptylsäure (n-C_7) und Caprinsäure (n-C_6), deren Löslichkeiten Oberflächendichte, für die das schnelle Ansteigen der Adsorption zu Ende geht (Punkt B), ebenfalls zwischen 4,0 bis $3{,}3 \cdot 10^{-10}$ mol/cm². In der Tabelle sind die Werte der molekularen Oberflächen dieses charakteristischen Punktes angegeben, berechnet für die Reihe der Fettsäuren von C_6 bis C_{11}. Man sieht, daß diese Werte ungefähr 40 bis 50 Å² pro Molekül betragen. Es besteht keine Hoffnung, eine größere Genauigkeit zu erzielen, infolge der Bedingungen, für die die Gibbssche Gleichung angewendet wird. Man muß unterstreichen, daß diese übereinstimmenden Er-

Tabelle 1

Fettsäure	Oberflächendichte am Punkte B in 10^{-10} mol/cm²	Entsprechende Molekularoberfläche in Å²
C_6	4,0	41
C_7	4,6	36
C_8	3,7—4,0	41—45
C_9	3,9	42
C_{10}	3,3	50
C_{11}	3,5	47

gebnisse unter Anwendung verschiedener Meßmethoden erzielt wurden und bei C_8-Säure die Ergebnisse eines anderen Forschers (11) benützt wurden. Man möchte auch bemerken, daß bei der Reihe der untersuchten Säuren die Löslichkeit dieser Säuren im Verhältnis von ungefähr 1 zu 1000 variiert, d. h. von der C_{11}-Säure bis zu C_6-Säure.

Die mit Undecylsäure (n-C_{11}) erhaltenen Ergebnisse wurden also allein eingehender beschrieben; denn die Resultate mit den Säuren kürzerer Paraffinkette sind diesen

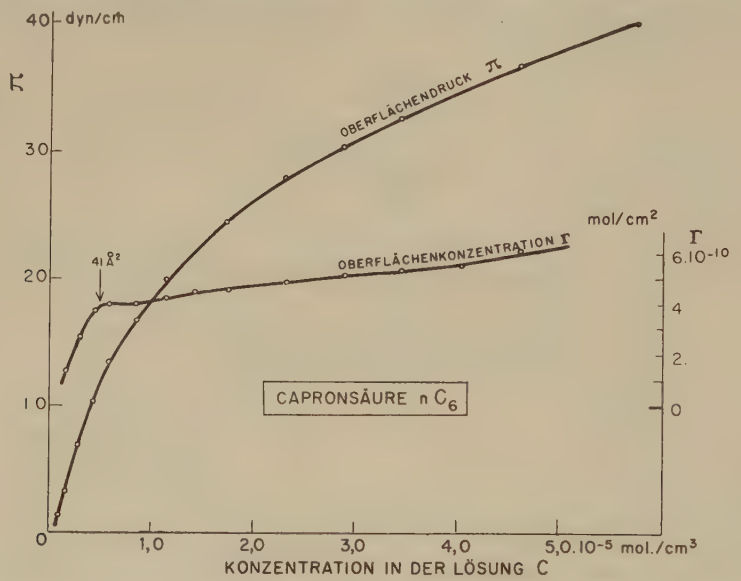


Abb. 10. Oberflächendruck und Oberflächenkonzentration gegen Konzentration der Lösung für Capronsäure

vollkommen analog. Der einzige Unterschied besteht nur in der Löslichkeit dieser Säuren in Wasser.

Theoretischer Teil

Vor längerer Zeit hat Langmuir (12) die Adsorption an einer festen Grenzfläche als Ergebnis der Tatsache interpretiert, daß die Moleküle, welche an die Grenzfläche gelangen, diese nicht sogleich wieder verlassen. Sie können dort eine kürzere oder längere Zeit festgehalten werden gemäß ihrer größeren oder geringeren Affinität zur Oberfläche. Im Gleichgewicht ist die Anzahl der wieder verdampfenden Moleküle im Laufe einer Stunde gleich der Anzahl der Moleküle, welche auf die Oberfläche auftreffen und dort festgehalten werden. Auf diesen Gedankengang und die Annahme der freien, unbesetzten Plätze hat Langmuir seine bekannte Formulierung gegründet.

Der Mechanismus, den wir nun vorschlagen, unterscheidet sich in mehreren Punkten von der Betrachtungsweise von Langmuir. Zunächst kann bei der Oberfläche einer flüssigen Phase (Flüssigkeit-Luft) nicht von Molekülen die Rede sein, welche an bestimmten, bevorzugten Plätzen adsorbiert werden. Andererseits, wie im vorliegenden Fall, führen die experimentellen Ergebnisse zu der Auffassung, daß die adsorbierten Moleküle eine Energieschwelle überschreiten müssen, um desorbiert zu werden und wieder in Lösung zu gehen. Ebenso müssen die Moleküle der Lösung eine Energieschwelle überschreiten, um an die Grenzfläche zu gelangen und dort adsorbiert zu werden. Anders gesagt, gibt es eine Aktivierungsenergie sowohl für die Adsorption wie auch für die Desorption.

Wenn es sich um verdünnte Lösungen handelt, ist zufolge der kinetischen Gastheorie die Zahl der Moleküle, welche an die Oberfläche gelangen im Zeitabschnitt dt der Konzentration c der Lösung proportional. Der zur Adsorption erforderlichen Aktivierungsenergie entspricht eine Wahrscheinlichkeit der Adsorption derart, daß nur ein bestimmter Anteil von Molekülen adsorbiert werden kann.

Wir können also einen Adsorptionskoeffizienten A annehmen und können schreiben, daß für eine Konzentration c der Lösung eine Anzahl $d\Gamma_a = A \cdot c \cdot dt$ von Molekülen im Zeitabschnitt dt adsorbiert wird. Die Versuchsergebnisse führen zu dem Schluß, daß der Adsorptionskoeffizient A von der Konzentration in der Oberfläche abhängt, d. h. von der Anzahl der bereits adsorbierten Mole-

küle: $A = A(\Gamma)$. Anders ausgedrückt, es ändert sich die Energieschwelle und demzufolge die Aktivierungsenergie und die Wahrscheinlichkeit der Adsorption mit der Oberflächendichte – d. h., mit der Anzahl der Moleküle pro cm². Aber A ist nicht eine einfache Funktion, welche mit der Oberflächendichte zunimmt.

Ebenso ist es klar, daß die Anzahl der in einer Sekunde desorbierten Moleküle der Oberflächendichte Γ proportional ist. Wir wollen also einen Desorptionskoeffizienten D einführen. Dann ist die Anzahl von Molekülen, welche im Laufe der Zeit dt desorbiert wird $d\Gamma_d = D \cdot \Gamma \cdot dt$.

Die Versuchsergebnisse zeigen weiter, daß der Desorptionskoeffizient D eine Funktion der Oberflächendichte Γ ist: $D = D(\Gamma)$. Anders gesagt hängt die geringere oder größere Wahrscheinlichkeit für die Moleküle, die Oberfläche zu verlassen, von der Anzahl der Nachbarmoleküle ab, oder genauer von dem mittleren Abstand der Moleküle in der Oberfläche infolge der Kohäsionskräfte. Diese Schlußfolgerung nähert sich jener, welche für die Adsorption von Gasen oder Dämpfen auf festen Stoffen angewendet wurde – zufolge der Feststellung, daß es Diskontinuitäten in der Veränderung der Adsorption in Abhängigkeit vom Druck gibt. Diese Tatsachen sind auch mit der Annahme interpretiert worden, daß die Geschwindigkeit der Desorption von der Wechselwirkung der bereits adsorbierten Moleküle abhängt (3).

Im vorliegenden Fall einer Adsorption an der Oberfläche wässriger Lösungen kann die Eigentümlichkeit dieser Änderung der Oberflächendichte als unabhängig angesehen werden von der Anwesenheit freier Plätze in der Oberfläche, wenn man die Wirkung der van-der-Waals-Kraft zwischen den adsorbierten Molekülen und deren Größen betrachtet. Ein anderer wichtiger Punkt ist zu beachten. In der vorliegenden Arbeit wurden nicht nur die Werte für das Adsorptionsgleichgewicht bestimmt, sondern es wurde auch die Veränderung der Adsorption im Laufe der Zeit

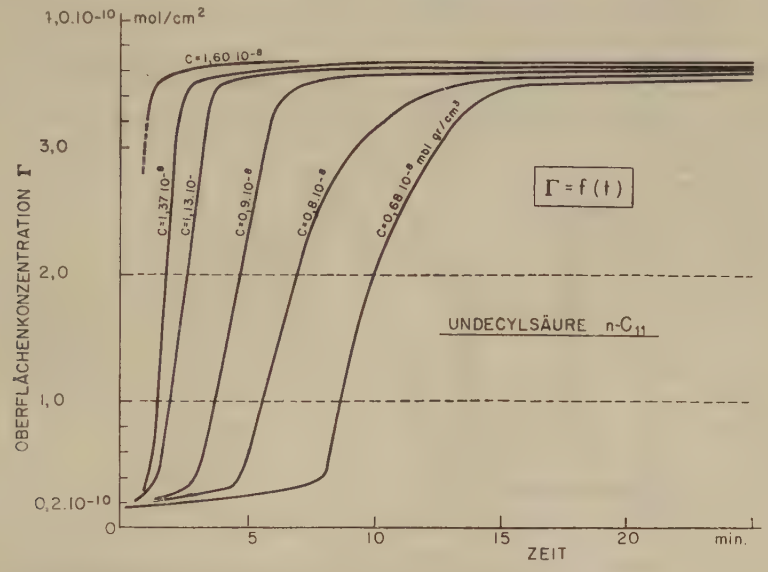


Abb. 11. Oberflächendichte als zeitliche Funktion, errechnet aus Abb. 1 mit Hilfe von Abb. 5

gemessen. Mit Hilfe dieser beiden Reihen von Daten ist es möglich, einen genaueren Einblick in die Bedingungen und den Mechanismus der Adsorption zu erhalten. Wir können nun z. B. die Werte der Koeffizienten für die Adsorption A und für die Desorption D berechnen.

Die Werte für die Abnahme der Oberflächenspannung im Gleichgewicht haben uns erlaubt, unter Anwendung der Gibbsschen Gleichung, die Oberflächenkonzentration im Gleichgewicht in Abhängigkeit von jeder Konzentration der Lösung zu berechnen. Wir nehmen mit Langmuir an, daß die gefundene Abnahme der Oberflächenspannung der Anwesenheit von adsorbierten Molekülen zuzuschreiben ist, die in Form einer monomolekularen Schicht von einem Druck π vorliegen. Dieser Druck π vermindert die Oberflächenspannung und ist gleich der Abnahme der gemessenen Oberflächenspannung: $\pi = -\Delta\gamma$. Folglich kennen wir auch, unabhängig von der Konzentration der Lö-

sung, die Beziehung zwischen dem Oberflächendruck und der Oberflächendichte. Das ist in der Abb. 5 wiedergegeben, und zwar ausgehend von den berechneten Werten.

Da wir annehmen, daß die Abnahme der Oberflächenspannung in einem gegebenen Augenblick nur von der Oberflächenkonzentration abhängt, können wir die gemessenen Werte des Oberflächendruckes zu verschiedenen Zeiten im Laufe der Adsorption verwenden, um daraus den entsprechenden Wert der Oberflächendichte zu verschiedenen Zeiten

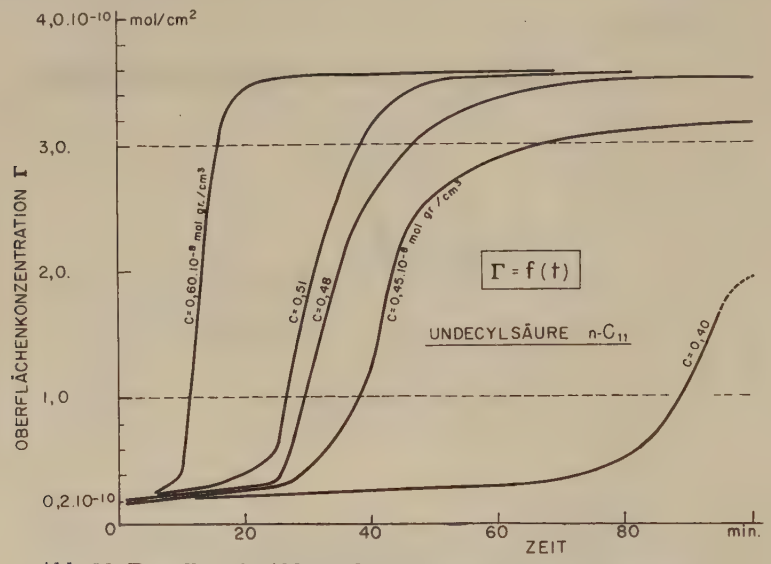


Abb. 12. Dasselbe wie Abb. 11 für niedrigere Lösungskonzentrationen

dieses Vorganges abzuleiten. Anders gesagt: Wir können die Kurven der Abb. 1, welche die Änderung des Oberflächendruckes im Lauf der Zeit für eine bestimmte Konzentration c der Lösung angeben, durch die entsprechenden Kurven (Abb. 11 und 12), welche die Änderung der Oberflächenkonzentration Γ wiedergeben, ersetzen. Jede dieser Kurven bezieht sich auf eine andere Konzentration der Lösung. Nimmt man die Neigung einer dieser Kurven in irgendeinem Punkt, so erhält man die Ableitung $\frac{d\Gamma}{dt}$, das heißt die Geschwindigkeit der Änderung der Oberflächenkonzentration in diesem Punkt. Diese Geschwindigkeit ändert sich entsprechend dem betrachteten Punkt der Kurve, d. h. sie ist abhängig von der Oberflächendichte Γ und der Konzentration c der Lösung.

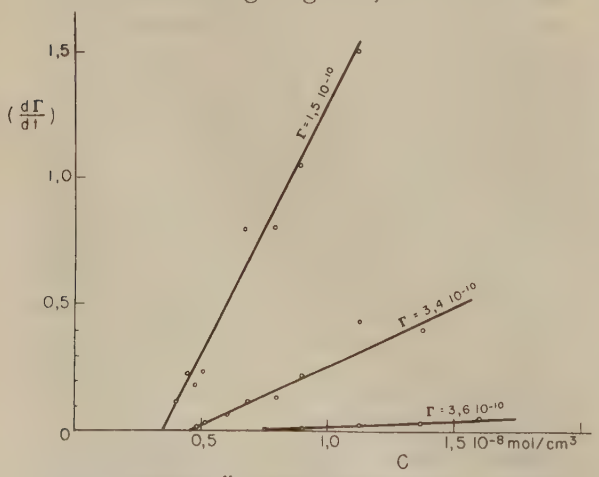


Abb. 13. Zeitliche Änderung der Oberflächendichte für bestimmte Werte der Oberflächendichte als Funktion der Konzentration der Lösung

Nun aber können wir prüfen, wie diese Geschwindigkeit der Änderung der Oberflächendichte variiert, wenn diese Oberflächendichte Γ stets die gleiche bleibt, aber die Konzentration c der Lösung verschieden gewählt wird. Anders ausgedrückt, man kann die Neigung der Kurven in Abb. 11 und 12 in den Schnittpunkten dieser verschiedenen Kurven durch die gleiche waagerechte Linie bestimmen. Mathematisch ausgedrückt kommt es darauf hinaus, die Ableitung Γ nach t für einen besonderen Wert von Γ zu bestimmen:

$$\left(\frac{d\Gamma}{dt}\right)_{\Gamma}.$$

Diese Berechnung wurde für verschiedene Werte von Γ durchgeführt, nämlich für $\Gamma = 0.2, 0.8, 1, 2, 3, 3{\cdot}4$ und $4{\cdot}10^{-10}$ mol/cm². So konnten die Kurven der Abhängigkeit der Ableitung $\left(\frac{d\Gamma}{dt}\right)_{\Gamma}$ als Funktion der Konzentration c für jeden einzelnen der verschiedenen Werte von Γ festgelegt werden (Abb. 13).

Nun können wir prüfen a) das Gleichgewicht zwischen der Adsorption und Desorption im Gleichgewicht und b) die Änderung der Oberflächendichte im Verlauf der Zeit vor Erreichen des Gleichgewichts.

a) Im Gleichgewicht kann man schreiben, daß die Zahl der desorbierten Moleküle gleich der Zahl der adsorbierten Moleküle ist

$$d\Gamma_a = d\Gamma_d.$$

Man sieht also, daß

$$A.c.dt = D.\Gamma.dt$$

und

$$\frac{A}{D} = \frac{\Gamma}{c}.$$

Also können wir – ausgehend von der Kurve in Abb. 4 – die Änderung der Beziehung $\frac{\Gamma}{c} = \frac{A}{D}$

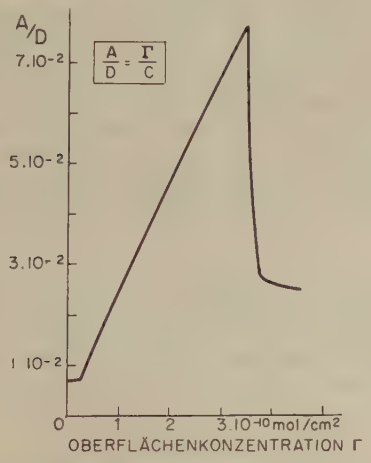


Abb. 14. Verhältnis von Adsorption zur Desorption als Funktion der Oberflächendichte

als eine Funktion der Oberflächendichte berechnen, und man kann somit eine Kurve zeichnen, welche $\frac{A}{D}$ als Funktion von Γ wiedergibt (Abb. 14).

b) Solange das Gleichgewicht nicht hergestellt ist und die Oberflächendichte sich im Laufe der Zeit ändert, ist die Änderung der Oberflächendichte

$$d\Gamma = d\Gamma_a - d\Gamma_d.$$

Das ist sozusagen die Differenz zwischen der Zahl der adsorbierten Moleküle und der Zahl der desorbierten Moleküle in der Zeit dt. Demnach hat man:

$$d\Gamma = Acdt - D\Gamma dt$$

und

$$\frac{d\Gamma}{dt} = Ac - D\Gamma = A(\Gamma)c - D(\Gamma)\Gamma.$$

Wenn man für Γ einen bestimmten und konstanten Wert nimmt, dann kann man die Beziehung nach c ableiten und erhält:

$$\frac{d}{dc}\left(\frac{d\Gamma}{dt}\right)_\Gamma = A(\Gamma),$$

weil Γ und demzufolge $D(\Gamma)$ konstant sind. Das ist einfach die Neigung der Kurven der Abb. 13. Ebenso kann man $A(\Gamma)$ für jeden Wert von Γ berechnen und als Kurve der Abb. 15 zeichnen; sie gibt A als Funktion von Γ wieder.

Man sieht aus Abb. 15, daß der Adsorptionskoeffizient A konstant und niedrig bleibt, solange die Oberflächendichte Γ unter $0{,}30 \cdot 10^{-10}$ mol/cm² liegt. Wie wir gesehen haben, befindet sich hier das Gebiet, in dem die verfügbaren Molekularoberflächen noch groß genug sind, damit sich die Schicht wie ein ideales Gas verhält, d. h. so, als ob es

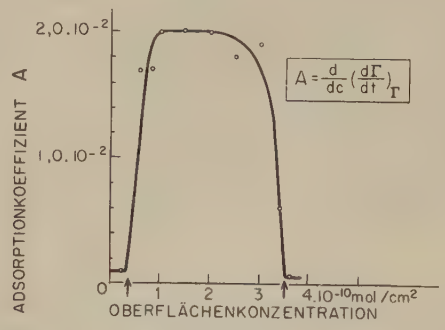


Abb. 15. Adsorptionskoeffizient als Funktion der Oberflächendichte

keine Wechselwirkung zwischen den Molekülen der Oberfläche gäbe. Anschließend steigt der Adsorptionskoeffizient zugleich mit der Zunahme der Molekülwechselwirkung auf der Oberfläche. Sobald man jedoch die Oberflächendichte von $3{,}5 \cdot 10^{-10}$ (welche einer Fläche von 47 Å² entspricht) erreicht und überschritten hat, nimmt der Adsorptionskoeffizient plötzlich ab, um dann wieder einen geringen Wert zu erreichen und zu behalten.

Die Veränderung des Adsorptionskoeffizienten zeigt somit, daß die Energieschwelle, welche die von innen kommenden und gegen die Oberfläche drängenden Moleküle überschreiten müssen, zuerst groß ist, wenn die Oberfläche nur wenig von adsorbierten Molekülen bedeckt ist. In diesem Falle kehren die meisten Moleküle wieder in die Lösung zurück, die Wahrscheinlichkeit ihrer Adsorption ist sehr gering. Im Gegenteil hierzu werden, sobald die Oberflächendichte so ist, daß die Oberflächenschicht sich nicht im idealen Gaszustand befindet, die Moleküle leichter aufgenommen, d. h. die zu überschreitende Schwelle liegt niedrig, infolge der schon vor-

handenen Moleküle und der Kohäsion zwischen ihnen und den zur Oberfläche aufsteigenden Molekülen. Aber gleichzeitig nimmt die verfügbare Oberfläche ab und damit die Wahrscheinlichkeit für die Moleküle, in die Oberfläche zu dringen. Diese Wahrscheinlichkeit wird plötzlich sehr gering, sobald die verfügbare Molekularfläche ungefähr gleich 50 Å² ist. Diese Molekularfläche von ungefähr 50 Å² finden wir übrigens beim Studium der flüssigen monomolekularen Schichten unlöslicher Stoffe wieder. Dies ist die Fläche, bei der man annimmt, daß die Moleküle langkettiger Substanzen sich gegenseitig berühren (13).

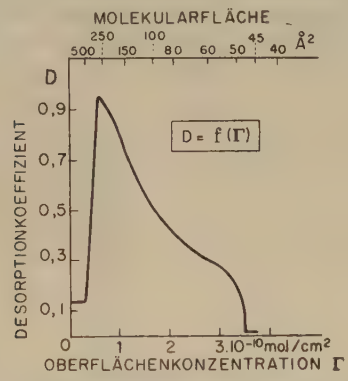


Abb. 16. Desorptionskoeffizient als Funktion der Oberflächendichte

Wenn wir einerseits A für jeden Wert von Γ kennen (Abb. 15) und andererseits $\frac{A}{D}$ für jeden Wert von Γ (Abb. 14), können wir einen dieser Werte durch den anderen dividieren und erhalten so $D(\Gamma)$:

$$A : \frac{A}{D} = D.$$

Wir können also eine Kurve zeichnen, welche D als Funktion von Γ gibt (Abb. 16). Diese Kurve zeigt, daß der Desorptionskoeffizient D bei geringer Oberflächendichte zuerst klein ist, dann plötzlich von einer gewissen Oberflächendichte an zunimmt, worauf er plötzlich wieder schnell abnimmt, um schließlich neuerdings einen kleinen Wert oberhalb einer Oberflächendichte von $3{,}5 \cdot 10^{-10}$ mol/cm² zu erreichen. Diese Veränderung des Desorptionskoeffizienten kann auf folgende Weise erklärt werden:

Bei sehr geringen Oberflächendichten, d. h. wenn die für ein Molekül verfügbare Fläche groß genug ist, damit es zwischen den auf der Oberfläche befindlichen Molekülen zu keiner Wechselwirkung kommt, bleibt die Wahrscheinlichkeit für die Moleküle, sich wieder zu lösen, sehr gering. Diese Wahrscheinlichkeit nimmt jedoch zu, sobald Wechselwirkungen auftreten. Die bei großen Entfernungen vorherrschenden Kräfte bestehen in Abstoßung, was auf die Kräfte zwischen den Dipolen der adsorbierten Moleküle zurückzuführen ist. Diese Abstoßung wird bald durch die Anziehung aufgehoben, die auf die Londonschen Kräfte zurückzuführen ist, was die Tatsache, daß die D-Kurve durch ein Maximum geht und dann absinkt, erklären würde. Der plötzliche Abfall der Desorption, sobald die Oberflächendichte so groß ist, daß die verfügbare Molekülfläche ungefähr 50 Å² beträgt, erfolgt sofort, nachdem die Moleküle sich berühren und die Kohäsion zwischen den Molekülketten bedeutend wird und mehr und mehr zunimmt.

Man kann also annehmen, daß im Laufe der progressiven Bedeckung der Oberfläche die Änderung sowohl der Adsorptionswahrscheinlichkeit, als auch der Desorptionswahrscheinlichkeit zu dreierlei verschiedenen Adsorptionsverhalten führt. Diesen dreierlei verschiedenen Verhalten entsprechen dem Vorhandensein von drei Bereichen mit verschiedener Adsorptionsgeschwindigkeit und verschiedenem Verhältnis der Oberflächendichte zur Konzentration der Lösung. Es wären also tatsächlich diese Veränderungen auf das Spiel der Kohäsionskräfte zurückzuführen, sowohl zwischen den auf der Oberfläche befindlichen Molekülen, als auch zwischen den letzten und jenen, die von innen kommend sich der Oberfläche nähern.

Zusammenfassung

Die Adsorption von Fettsäuren mit 6–11 Kohlenstoffatomen an der Grenzfläche Wasser–Luft erfolgt nicht gleichmäßig zunehmend mit steigender Konzentration. Der starke Anstieg der Oberflächendichte mit der Konzentration beginnt genau bei derjenigen Konzentration, bei der die molekulare Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Molekülen wirksam wird. Er hält an, bis derjenige Wert der Oberflächendichte erreicht ist, bei dem sich die Moleküle gerade berühren. Von diesem Dichtewert zu größeren Dichten hin ist die weitere Zunahme der Adsorption stark behindert.

Die Ergebnisse führen zu der Auffassung, daß die Moleküle in Lösungen eine Energieschwelle überwinden müssen, um die Grenzfläche zu erreichen und dort adsorbiert zu werden. Ebenso müssen die adsorbierten Moleküle bei der Desorption eine Energieschwelle überschreiten. So ist es möglich, aus den experimentellen Ergebnissen einen Adsorptionskoeffizienten A und einen Desorptionskoeffizienten D zu berechnen. Sowohl A als auch D sind Funktionen der Oberflächendichte. Diese variieren im Laufe der progressiven Bedeckung der Oberfläche infolge des Spiels der Kohäsionskräfte.

Schrifttum

1) Dervichian, D. G., J. Chimie phys. **30**, 468 (1933).

2) Allmand, A. J. und L. J. Burrage, Proc. Roy. Soc. A **130**, 610 (1931).

3) Benton, A. F. und T. A. White, J. Am. Chem. Soc. **52**, 2325 (1930) und **53**, 3301 (1931).
4) Bartsch, O., Kolloid-Beih. **20**, 1 (1925).
5) Rehbinder, P. A. und A. A. Trapeznikow, Acta Physicochim. URSS. **9**, 257 (1938).
6) Burcic, E. J., J. Colloid Sc. **5**, 421 (1950).
7) Dervichian, D. G., Z. Elektrochem. **59**, 290 (1955).
8) Lange, H., Kolloid-Z. **136**, 136 (1954).
9) Marcelin, A. und D. G. Dervichian, C. R. Acad. Sc. **195**, 866 (1932).
10) McBain, E. L., N. B. Dye und S. A. Johnston, J. Am. Chem. Soc. **61**, 3210 (1939) und J. Coll. Sc. **10**, 223 (1955).
11) Frumkin, A., Z. phys. Chem. **116**, 466 (1925).
12) Langmuir, I., J. Am. Chem. Soc. **38**, 2236 (1916) und **40**, 1361 (1918).
13) Dervichian, D. G., J. Chem. phys. **7**, 931 (1939).

Diskussion

J. Stauff (Frankfurt a. M.): Der Anstieg der Aktivierungsenergie bei Fettsäuren fällt mit dem Gebiet zusammen, in welchem bei Dodecylpolyglykolestern die Grenzflächenkonzentration Γ konstant wird. Γ hat hier ebenfalls den Wert von $3 \cdot 10^{-10}$ Mol/cm². Da es sich danach anscheinend um den gleichen Zustand handelt, sollten die gefundenen Energiebeträge ebenfalls vergleichbar sein. Darf ich fragen, wie groß diese Beträge bei den Fettsäuren sind?

M. Maikowski (Hofheim a.Ts.): In dem Adsorptionskoeffizienten A, den Sie verwenden, stehen ja die freie Oberfläche und ein c-Faktor, der die Aktivierungsenergie der Adsorption enthält, als Faktoren. Kann man nun das Produkt A in die Faktoren zerlegen und die Aktivierungsenergie der Adsorption berechnen?

J. L. von Eichborn (Essen): Es ist vom Standpunkt der allgemeinen Kenntnis adsorbierter Aggregatzustände sehr erfreulich, daß nunmehr auch an fest-flüssigen Grenzflächen auf dem Weg über die Gibbssche Beziehung Zustandsgleichungen solcher Aggregate gewonnen wurden, wie sie uns ursprünglich durch die Langmuirschen und Volmerschen Arbeiten bekannt wurden. Besonders wertvoll war zunächst der Schritt von den flüssig/gasförmigen Grenzflächen zu fest/dampfförmigen, seitens Bangham, Harkins, Jura, Gregg u. a., welche wohl als erste entdeckten, daß auch Dampfadsorptionsschichten an Festflächen derartige Umwandlungen verschiedener „Phasen" ineinander in zweidimensionaler Schichtung erleiden, die zunächst von den halblöslichen Filmen auf Flüssigkeitsoberflächen bekannt geworden waren.

Es schließt sich nun der Kreis, was uns berechtigt, die Adsorptionsschichten generell thermodynamisch bzw. im Sinn der Phasenlehre als eigene „Phasen", besser als „Stasen" nach Wo. Ostwald zu behandeln [vgl. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **100** (1942)].

Schlußwort: D. G. Dervichian (Paris):

Zu Herrn von Eichborn: Die Frage der Defintion der Oberflächenphasen ist tatsächlich ein wichtiges Problem. Ich habe versucht, eine Antwort auf diese Frage in einer Arbeit über die Definition der Zustandsumwandlungen in den Monomolekularschichten zu geben (Comptes rendus de la 2ième Réunion de Chimie Physique 2–7 Juin 1952, Paris, page 443). In dem vorliegenden Fall der Adsorptionsschichten ist es nicht möglich zu sagen, ob es zwei Phasen auf der Oberfläche gibt.

Es ist wahrscheinlich, daß die Schicht in allen Konzentrationen gasförmig ist. Aber der wichtigste Punkt ist, daß eine Veränderung in der Intensität der Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen bei einem bestimmten Wert der Molekularfläche stattfindet.

Zu Herrn Stauff: Wie aus dem Text zu ersehen ist, wurde in vorliegender Arbeit nur der kinetische Standpunkt in Betracht gezogen. Um den Wert der zur Adsorption und Desorption nötigen Aktivierungsenergie bestimmen zu können, muß man bei verschiedenen Temperaturen Messungen vornehmen.

Zu Herrn Maikowski: Wie aus dem Text hervorgeht, ist der Koeffizient A auf experimentelle Weise bestimmt worden. Sein Wert als Funktion der Aktivierungsenergie kann nicht auf einfache Art ausgedrückt werden.

Ionenaustauscher als hochdisperse Systeme und ihre Wirkung auf kolloide Stoffe

Von R. Grießbach und A. Richter (Wolfen Kr. Bitterfeld)

Mit 7 Abbildungen und 3 Tabellen (Eingegangen am 8. Dezember 1955)

Einleitung

Unsere Vorstellungen über die Natur der Ionenaustauscher erfuhren vor etwa 30 Jahren eine grundsätzliche Umgestaltung durch Wiegner (1), der in Umkehrung des obigen Themas kolloide Systeme als Ionenaustauscher betrachtete und dadurch der Deutung verschiedener kolloidchemischer Phänomene eine neue fruchtbare Richtung gab. Andererseits hat Wo. Ostwald (2) in seiner Systematik disperser Systeme auch den Naturzeolithen als makrokolloiden Stoffen mit Kristallstruktur im Rahmen der „Flüssig in Festsysteme" ihren bestimmten Platz zugewiesen.

I. Ionenaustauscher als hochdisperse Systeme

Strukturtypen

Wir haben damit zwei extreme Typen von Ionenaustauschern genannt, nämlich die auf Grund ihrer Helmholtzschen Doppelschicht zum Austausch befähigten Suspensoide (Ka-

olinsuspension) und Sole (V_2O_5-Sol) einerseits, die reine Oberflächenaustauscher sind, und andererseits die mineralischen Zeolithe, die als sogenannte Kernaustauscher ihre Reaktionsfähigkeit der Entwicklung einer großen inneren Oberfläche verdanken. Zwischen diese beiden Gruppen von Ionenaustauschern schieben sich alle synthetischen Ionenaustauscher ein: Auf Silikatbasis die Schmelzzeolithe sowie die zumeist auf Aluminatsilikatbasis erzeugten Gelaustauscher nebst ihren gallertigen Zwischenprodukten. Auch die in den beiden letzten Jahrzehnten neu hinzugekommenen Kunstharzadsorbentien lassen sich hier zwanglos eingliedern. Sie umfassen das sehr weite Bereich, das von ausschließlich linearvernetzten Makromolekülen, die sich von denen Staudingers lediglich durch die austauschaktiven Wirkungsgruppen unterscheiden, über die Harzaustauscher handelsüblichen Typs von mittlerem Vernetzungsgrade bis zu stark raumvernetzten, kaum noch quellungsfähigen Polykondensaten oder Polymerisaten herüberreicht. Es ist heute kaum mehr ein technisches Kunststück, alle Zwischenstufen in beinahe kontinuierlicher Reihe zu überbrücken, siehe Tab. 1.

Quellung

In den Suspensoiden, Mizellkolloiden und zahlreichen Makromolekülen haben wir Ionenaustauscher vor uns mit einer bedeutenden reversiblen Quellungsfähigkeit. Ihnen schließen sich die Kunstharzaustauscher handelsüblichen Typs an, die nur begrenzt und beschränkt reversibel quellbar sind. Das andere Extrem bilden die durch ihre zeolithische Wasserbindung interessanten Naturzeolithe, die, als Einkristalle vorliegend, bei Wasseraufnahme oder -abgabe Strukturveränderungen makroskopisch kaum erleiden.

Selektivität

Wie schon Wiegner (5) an Hand von Versuchen von Russel und Cernescu (6) zeigte, ist die Selektivität bei Ionenaustausch-Vorgängen zu einem wesentlichen Teil strukturbedingt. Wir finden bei den reinen Oberflächenaustauschern keinerlei Selektivität, während sie bei den stark raumvernetz-

Tabelle 1

Ionenaustauscher-Systeme

Außendisperse Ionen-Austauscher (Oberflächenaustauscher)	Übergangsglieder (Eugele u. Wiegner)	Innendisperse Ionen-Austauscher (Kernaustauscher)
Suspensionskolloide	Gallerten u. Gele	Makrokolloide
Kaolin-, Bentonit-Suspensionen	Gallerten gemischter Hydroxyde	Naturzeolithe (Kat.-Austauscher) Skapolithe (Anionen-Austauscher)
Berliner-Blau-Sole, V_2O_5-Sole	Aluminatsilikate: Schmelzzeolithe u. Gelzeolithe	
Humuskolloide		Grünsande
	Kohleaustauscher (div. A-Kohlen)	
Mizell-Kolloide: Seifen		
Molekülkolloide [Staudinger (4)]: Sulfitzellulose, Gelatinelösungen		Einschlußverbindungen nach Cramer (3) (van der Waalssche Adsorption)
	Kunstharzaustauscher: alle Übergänge von	
nur linear vernetzt: Polyacrylsäure und Polystyrolsulfonsäure (linear polymerisiert)	räumlich schwach vernetzt: Kationen- und Anionenaustauscher auf Polykondensations- und Polymerisationsbasis mit unterschiedlichen Ankergruppen	bis räumlich stark vernetzt
	Quellverhalten	
Reversible Quellung, zum Teil sehr stark bis zum Auseinanderfließen (Entfaltung)	Begrenzte, nur teilweise rev. Quellung	Zeolithische Wasser-Bindung und -Abgabe ohne merkliche Strukturveränderung
	Struktur-Selektivität	
Keine Selektivität (beliebig zugängliche Außenoberfläche)	Übergänge mit dem Grade der Vernetzung ansteigend	Sehr hohe Selektivität (starres Gitter mit engem Röhrensystem)

ten Austauschertypen, wie weiter unten gezeigt, sehr bedeutend sein kann.

Adsorptionstypen

Eingliederung der Ionenaustauscher

Ihrem Wesen nach sind Ionenaustauscher Adsorbentien polaren Charakters. An einem Trägergerüst sitzen die austauschaktiven Ankergruppen, welche die umgebenden, mehr oder weniger frei beweglichen Haftionen mit Coulombschen Kräften festhalten. Die Eingliederung der Ionenaustauscher in die Reihe der Adsorbentien sei durch nachstehendes Schema veranschaulicht (Tabelle 2). Gehen wir von dem dreidimensional geordneten Einbau eines Fremdions in einem Kristall aus, wie wir ihn etwa in einem Mischkristall verwirklicht sehen, so gelangen wir über die zweidimensional orientierten Aufwachsungen gemäß Royer (7) und Neuhaus (8) zu den polaren Ionenaustauschern mit durch ihre Ankergruppen gegebener, punktförmiger Ladungsverteilung. Über diese hinaus führt die Reihe zu den unpolaren Adsorbentien (A-Kohlen), um schließlich im Gebiete kohäsiver Haftung des Fremdstoffes an einem beliebigen Festkörper zu enden, s. Cremer (9).

Tabelle 2
Adsorptionstypen

Echte chemische Bindung	Raumgerechte Eingliederung	Echte Mischkristalle, anomale Mischkristalle
Orientierte Adsorption (Epitaxie)	Flächen- oder kantengerecht	Aufwachsungen nach Neuhaus
Austauschadsorption	Punktorientiert	Zeolithe, Montmorillonite, Silikataustauscher, Kunstharzaustauscher, Kohleaustauscher, Anionotrope und kationotrope Tonerde
Unspezifische oder Allgemeinadsorption	nicht orientiert	Aktivkohlen, Kieselgel, Harzadsorber etc.
Rein physikalische Haftung	unorientiert	

Arten von Ionenaustauschern

Die Ionenaustauscher selbst gliedern sich je nach der Natur ihrer Wirkungs- oder Ankergruppen in Kationen-, Anionenaustauscher sowie Ampholite. Von anorganischen Ionenaustauschern sind meist nur die zum Kationenaustausch befähigten Zeolithe bekannt, doch liegen in den Skapolithen auch natürliche Anionenaustauscher vor. Unter den ampholytischen anorganischen Adsorbentien hat die Tonerde eine größere Bedeutung gewonnen. Anionenaustauscher haben erst seit Erscheinen der Kunstharzadsorbentien auf dem Markt technische Bedeutung erlangt. Im übrigen brachten die Kunstharzaustauscher bekanntlich den technischen Fortschritt, auch als H^+- bzw. OH^--Austauscher einsatzfähig zu sein. Kunstharzaustauscher werden entweder auf dem Wege der Polykondensation oder der Polymerisation gewonnen. Zu den eigentlichen Ionenaustauschern sind in den letzten Jahren noch die sogenannten Harzadsorber hinzugetreten, die, wie wir noch sehen werden, etwas gröber dispers sind. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß auch manche Aktivkohlen in gewissem Umfange Ionenaustauscher-Eigenschaften besitzen, während manche Typen von Ionenaustauschern neben ihrer Eignung zum Ionenaustausch auch van der Waalssche Kräfte betätigen können und z. T. auch dadurch technisch wichtig geworden sind.

Wirkungen

Als Stoffe sehr hoher Dispersität entfalten die Ionenaustauscher nicht nur gegenüber Elektrolyten, sondern auch zahlreichen anderen Stoffen, insbesondere auch anderen Dispersoiden gegenüber, sehr mannigfache Wirkungen. Die Einwirkung der Ionenaustauscher auf reine Lösungen echter Elektrolyte soll im Rahmen dieses Vortrages außer Betracht bleiben. Erwähnt sei lediglich, weil vielleicht auch manchen Kolloidchemiker interessierend, die Möglichkeit der Erzeugung eines hochgereinigten Wassers auf dem Wege einer einfachen Filtrierung. Die Qualität des z. B. aus einem Brunnenwasser ziemlich hoher Härte erzielten Rein- bzw. Reinstwassers sei durch die nachstehende Tabelle 3 erläutert.

Bevor wir weiter auf einzelne Beispiele aus dem Arbeitsbereiche der Kolloidchemie eingehen und die mannigfachen Umsatzmöglichkeiten illustrieren, seien einige Bemerkungen gebracht über neuere Entwicklungen auf dem Gebiete der Synthese mit dem Ziel, spezifisch wirkende Adsorbentien zu schaffen.

Maßgerechte Adsorbentien – Molekülsiebe

Wir kommen damit auf Entwicklungen zu sprechen, die in den letzten Jahren unter dem Schlagwort „Ionenaustauscher als Molekülsieb" auch in breiteren Kreisen bekannt geworden sind und die in der Tat ein hohes wissenschaftliches und technisches Interesse

Tabelle 3

		Rohwasser (Brunnenwasser)	Einfache Entsalzung	Doppelentsalzung ohne Mischbett	Doppelentsalzung mit Mischbett
Gesamthärte	°d	30,0°	0,03—0,06	< 0,03	unter der Nachweisgrenze
Karbonathärte	°d	3,9°			
Na^+	mg/l	35	2,5		
Cl^-	mg/l	86	2—3		
SO_4^{2-}	mg/l	405	0,5		
Fe^{2+}	mg/l	0,2	< 0,02		
Mn^{2+}	mg/l	0,05	< 0,02		
SiO_2	mg/l	12	12	< 0,02	
org. Substanz $KMnO_4$-Verbrauch	mg/l	10			
Gesamtsalzgehalt	mg/l	825	6—20	0,3—1	
Leitfähigkeit in Mikrosiemens bei 25°		830 μS	10—30 μS	0,5—1,5 μS	0,05—0,2 μS
zum Vergleich: Hochdruckdampfkondensat		10 μS			
Leitfähigkeitswasser				0,7 μS	
Absolut reines Wasser					0,04 μS

verdienen. Es zeichnet sich hier eine neue Arbeitstechnik ab, die von den Kunstharzadsorbentien ihren Ausgangspunkt genommen hat und unter dem Kennwort „Tailormade resins" den Einsatz von „Adsorbentien nach Maß" anstrebt.

Bekanntlich haben die Ionenaustauscher schon bald nach ihrem Bekanntwerden und noch bis heute gerade dadurch das besondere Interesse zahlreicher Forscher wie Techniker auf sich gezogen, daß manche von ihnen eine hohe Spezifität für bestimmte Ionen aufweisen. Bei Oberflächenaustauschern wie Kaolin, deren austauschaktive Gruppen praktisch sämtlich außen liegen, also zutretenden Ionen beliebiger Größe zugänglich sind, ist naturgemäß keinerlei Struktur-Selektivität zu erwarten (s. Abb. 1). Demgegenüber zeigen die mineralischen Zeolithe,

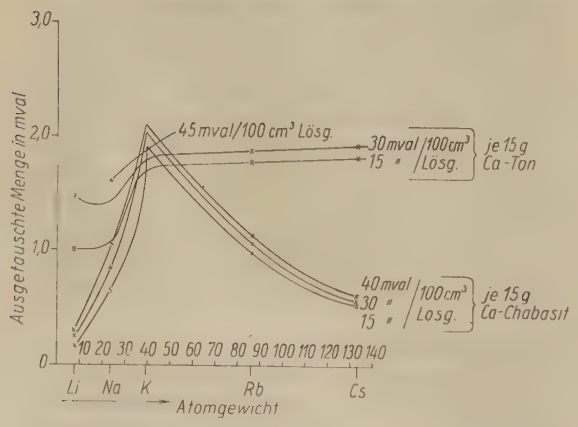


Abb. 1. Struktur-Selektivität. Hohe Struktur-Selektivität bei Kernaustauscher: Naturzeolith (Chabasit). Mangelnde Selektivität bei Oberflächenaustauscher (Ton) (Nach N. Cernescu, Diss. Zürich 1937)

die durch ein starres Gitter mit wohlgeordnetem Röhrensystem charakterisiert sind, zumeist in extrem hohen Maße selektive Wirkungen. Die künstlichen Ionenaustauscher auf Silikat- wie auf Kunstharzbasis nehmen auch in dieser Hinsicht eine Mittelstellung ein, d. h. sie zeigen ein verhältnismäßig flaches Maximum (s. Abb. 2).

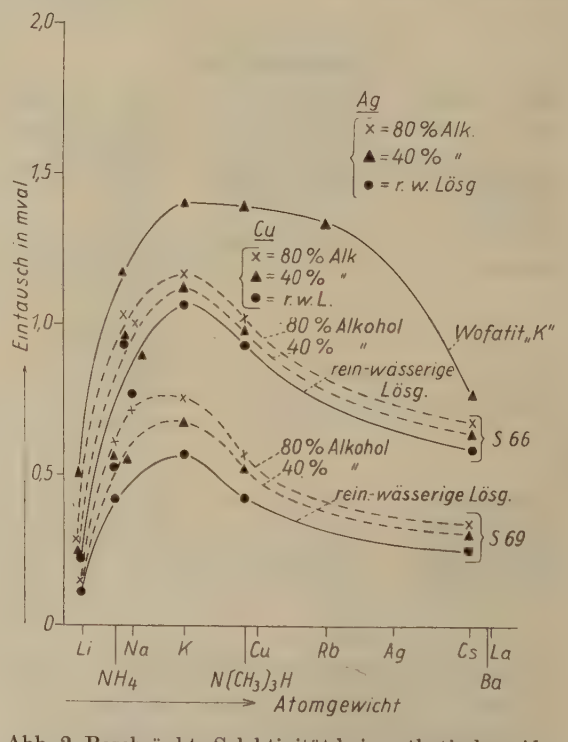


Abb. 2. Beschränkte Selektivität bei synthetischen Aluminatsilikaten. Veränderung der Selektivität mit dem Lösungsmittel. Flaches Selektivitätsmaximum bei (quellungsfähigem!) Kunstharzaustauscher (Wofatit K) (Nach Versuchen von A. Richter, Wolfen)

Porenbereiche

Das nachstehende Schema (Abb. 3), das sich an ein vor einigen Jahren von Espig, H. (Bitterfeld) (10) gegebenes anlehnt und in einigen Punkten ergänzt wurde, bringt die Porenbereiche einiger Adsorbentien in logarithmischem Maßstabe zur Anschauung. Daneben sind die Porenbereiche der wichtigsten

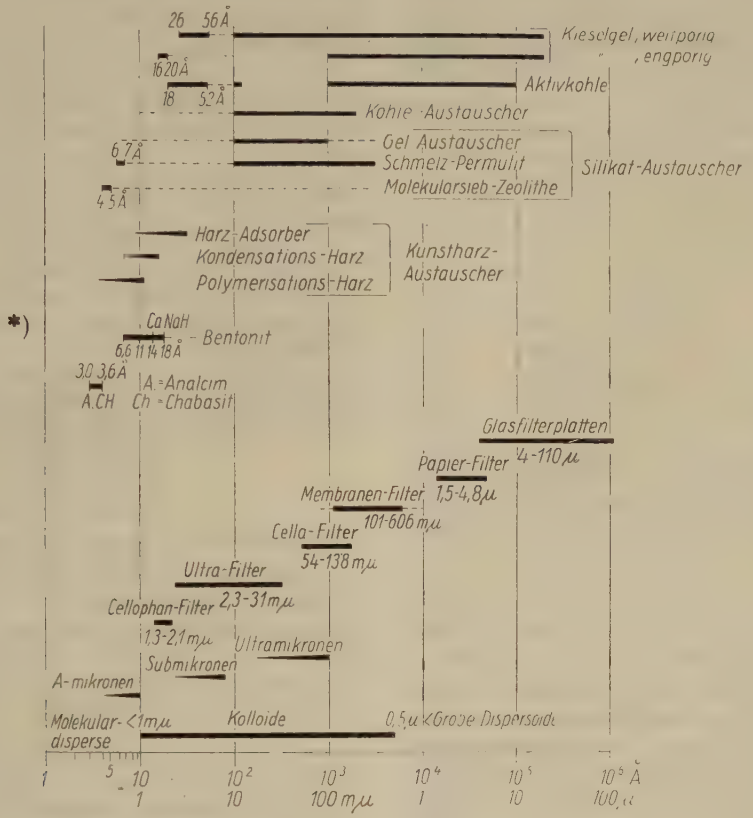


Abb. 3. Poren-Bereiche
(Die Daten wurden zum Teil dem Physikal.-chem. Taschenbuch von Staude entnommen)

Filtertypen eingezeichnet sowie die bekannten Bezirke kolloidchemischer Objekte vermerkt. Das Bild läßt erkennen, daß durch die neueren Entwicklungen eine erhebliche Erweiterung unserer „Siebsysteme" geschaffen worden ist, welches bis in die atomaren Bereiche hinüberreicht. Im einzelnen sieht man, daß die Kunstharzaustauscher handelsüblichen Typs die Porenbereiche von etwa 15 Å (Kondensationsharze) bzw. ca. 10 Å (Polymerisationsharze) abwärts überstreichen, während die Harzadsorber nach oben hin in das Gebiet der Subkolloide reichen. Andererseits hat die Weiterentwicklung der Kieselgele nach hochporösen Typen von 800 bis 1000 qm/g innerer Oberfläche und eine analoge Entwicklung der synthetischen Zeolithe (Gelaustauscher) in Porenbereiche bis hinab zu etwa 4–5 Å geführt. Bei ihrer Darstellung ist u. a. eine sorgfältige Führung des Entwässerungsprozesses von entscheidender Wichtigkeit, bei welcher auch das zeolithisch gebundene Wasser ganz oder teilweise abgespalten wird (11).

Abwandlung der Porenbereiche bei der Herstellung synthetischer Adsorbentien

Bei den Adsorbentien auf Kunstharzbasis hat man es bekanntlich in der Hand, durch die Wahl der Austauschkomponenten nach Art und Menge, insbesondere des Brückenbildners, das den Ionenaustauscher zusammenhaltende Raumgerüst enger oder weiter zu spannen. Hohe Konzentration des Kondensationsansatzes und Zurückgehen mit der Zahl eingebauter Ankergruppen begünstigen die Ausbildung dichter Harze; Arbeiten in hoher Verdünnung und Einbau sperriger Moleküle führen zu solchen größerer Porenweite. Bei Polymerisaten erreicht man eine Auflockerung der Struktur durch Zurückgehen mit der Menge an bifunktioneller Kom-

*) Statt „CaNaH" lies: „Ca^{--}, Na^{-}"

ponente (meist Divinylbenzol), während andererseits eine Steigerung des Divinylbenzol-Zusatzes das Raumnetz verstrafft, seine Quellungsfähigkeit herabsetzt und damit seine Poren verengt (Abb. 4). Wie bei den Kondensaten stehen auch bei jenen die Konzentration und Stärke der Ankergruppen in sehr enger Beziehung zum Quellungsverhalten; z. B. sind Carboxylharze durchweg wesentlich quellungsfähiger als Sulfonsäureharze. Bisweilen kann man auch durch eine

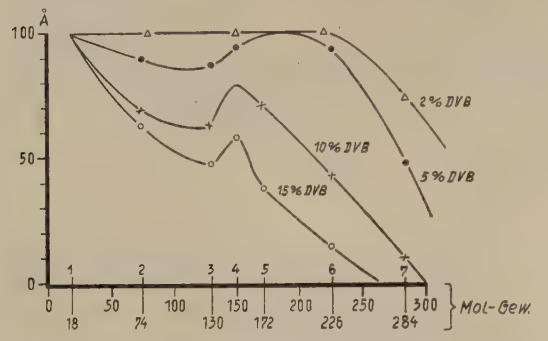


Abb. 4. 1 = Ammonium; 2 = Tetramethylammonium; 3 = Tetraaethylammonium; 4 = Benzyltrimethylammonium; 5 = Trimethyl-n-octylammonium; 6 = Dibenzyldimethylammonium; 7 = Cetyltrimethylammonium. [Nach Reichenberg u. Mitarb., J. Chem. Soc. (1951) 497]

Nachbehandlung des Austauschers, wie Erhitzung auf höhere Temperatur, Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln, die Struktur in gewünschter Weise beeinflussen. Eine Vorbeladung des Austauschers mit einem geeigneten Ion unmittelbar vor dem Gebrauch läßt oft eine feinere Abstufung der Eigenschaften erzielen. Ein tieferes Eindringen in die Strukturgeheimnisse der Kunstharzaustauscher und ein systematisches Studium lassen hier noch viel Interessantes erhoffen. Wertvolle Hinweise in dieser Richtung gaben bereits Studien von Bachmann (12) an Kieselgel. Neuerlich haben systematische Untersuchungen insbesondere von Barrer und Mitarbb. (13) an Naturzeolithen diese Entwicklungen wesentlich gefördert.

Eine Übertragung der bei Erzeugung und Anwendung von Kunstharz-Ionenaustauschern gewonnenen Erkenntnisse und Arbeitsprinzipien auf anorganische Adsorbentien hat sich andererseits auch auf die Weiterentwicklung dieser Stoffklasse sehr fruchtbar ausgewirkt. Die maßgerechten Kunstharz-Austauscher zusammen mit einigen neueren Typen künstlicher anorganischer Adsorbentien, meist von Kieselgel- oder Gelzeolith-Charakter, haben für die präparative anorganische wie organische Chemie ganz neue Arbeitsmöglichkeiten erschlossen.

II. Wirkung der Ionenaustauscher auf großmolekulare und kolloide Stoffe

Die vielseitigen Reaktionen der Ionenaustauscher mit Kolloiden und großmolekularen Stoffen und demzufolge zahlreichen Einsatzmöglichkeiten bei kolloidchemischen wissenschaftlich oder technisch interessierenden Arbeiten, auf deren Darlegung wir uns im Rahmen dieses Vortrages beschränken müssen, sei durch die nachstehende Tabelle erläutert:

Kolloidchemische Umsetzungen mit Ionenaustauschern

A. Entionisierung kolloider Lösungen
  a) Entaschung kolloider Lösungen
  b) Entfernung von Elektrolytspuren
  c) Präparative Darstellung von Kolloiden.

B. Trennung kolloidaler sowie hochmolekularer Stoffe voneinander.

C. Austauschreaktionen mit Kolloiden
  a) mit Feststoffen (Kontaktaustausch)
  b) mit kolloiden Lösungen fester Stoffe:
    Umsalzung kolloider Lösungen
    Klärung kolloider Lösungen
    Brechen kolloider Lösungen
    Fraktionierte Abscheidung
  c) mit kolloiden Lösungen flüssiger Stoffe:
    Brechen von Emulsionen
  d) I. A. und Aerosole
  e) I. A. als Schutzkolloide.

D. Kolloide als Quelle von Störungen bei Arbeiten mit Ionenaustauschern
  a) Einwirkung auf I. A.
  b) Abscheidung störender kolloider Stoffe mittels I. A.

E. Permselektive, ionenaustauschende Membranen.

Bei den beiden Gruppen A und B gehen Porendimensionen und Struktur des Austauschers sowie Größe und Gestalt des Kolloids bzw. Makromoleküls wesentlich ein. Bei den folgenden C und D handelt es sich um Reaktionen, die denen zwischen zwei kolloiden Lösungen untereinander oder zwischen einer kolloiden Lösung und einem Elektrolyt an die Seite zu stellen sind. Die permselektiven Membranen unter E schließlich stellen einen interessanten Spezialfall der Entwicklung halbdurchlässiger Membranen dar.

Entionisierung von Lösungen kolloider bzw. hochmolekularer Stoffe

Wir beginnen mit einigen Beispielen, die mit Ionenaustauschern handelsüblichen Typs durchgeführt worden sind (s. obige Aufstellung).

Sehr häufig besteht für den Chemiker die Aufgabe, eine kolloide Lösung von niedermolekularen Begleitsalzen zu befreien. Bei-

spielsweise führte Ayres (14) die Reinigung von Zirkonsalzen in nachstehender Weise durch:

Das Zr liegt in seiner Nitratlösung infolge Hydrolyse bekanntlich in kolloider Form vor. Filtration über einen Kunstharzaustauscher in der H-Form (bzw. ein Entsalzungsaggregat) entfernt praktisch restlos alle niedermolekularen Kationen (bzw. Salze) wie Be, Fe, Seltene Erden usw., während die großen Kolloidionen des Zr in die Poren des Austauschers nicht einzudringen vermögen und daher das Austauscherbett unadsorbiert durchlaufen.

Oft kann bei präparativen Arbeiten eine Reinigung durch Ionenaustausch an Stelle einer langwierigen Dialyse treten. Zur Darstellung und Reinigung linear-polymerisierter Polystyrolsulfonsäure verfuhren Gregor und Mitarb. (15) folgendermaßen:

Zwecks Abtrennung der großen Mengen überschüssiger Schwefelsäure von der Sulfonierung wurde die verdünnte Lösung des Sulfonierungsproduktes über ein basisches Harz (Jonac A 300) filtriert. Dieses bindet nur die freie Schwefelsäure, während die Makromoleküle unadsorbiert bleiben. Nach 3–4maliger Filtration über einen frisch regenerierten OH-Austauscher erhielt man eine vollständig sulfatfreie Lösung der Polystyrolsulfonsäure.

Präparative Darstellung von Solen

Die Entsalzung durch Ionenaustausch kann man zur unmittelbaren Darstellung von Solen aus den Salzen der betreffenden Anionen oder Kationen verwenden. Sehr vielfach bearbeitet ist die Darstellung von Kieselsol aus Alkalisilikat. Die verdünnte Wasserglaslösung wird zu diesem Zweck über einen H-Austauscher bzw. einen mit NH_4^+ beladenen Kationenaustauscher filtriert. Das Wesentliche der Arbeitsweise besteht darin, die Umstellung von dem stark alkalischen p_H der Wasserglaslösung über den isoelektrischen Punkt hinweg in das stark saure p_H-Bereich so rasch vorzunehmen, daß dem Kolloid keine Zeit zur Koagulation bleibt. Das erhaltene praktisch elektrolytfreie Sol läßt sich hinterher durch Hinzufügen von Spuren NH_3 innerhalb der bekannten Stabilitätsbereiche auf ein praktisch beliebiges p_H stellen (16). Diese Arbeitsweise läßt sich mit bestem Erfolg auf die Darstellung zahlreicher anderer Sole übertragen, z. B. SnO_2-, ThO_2-Sole (17) und besonders gut auch V_2O_5-Sole (18) usw.; s. ferner Ryznar (19) und Gupta und Ghosh (20). Letztere fanden, daß sich das nur schwierig herstellbare $Fe(OH)_3$-Sol am besten im Mischbett gewinnen läßt (keine p_H-Umstellung!).

Aus der organischen präparativen Chemie sei die Entaschung von Gelatinelösungen genannt, die u. a. für Photozwecke wichtig geworden ist. Da sie gegenüber einer normalen Wasserenthärtung bzw. -entsalzung nichts Besonderes bietet, sei sie hier nur erwähnt (21).

Trennung großmolekularer von niedermolekularen Stoffen

Für die Trennung großmolekularer Stoffe von niedermolekularen bzw. einfachen Elektrolyten geben englische Forscher mehrere schöne Beispiele aus dem Reiche der synthetischen Farbstoffe[1]). Das Porenbereich der handelsüblichen Kunstharzaustauscher liegt, wie Richardson gezeigt hat, günstig, um damit die Reinigung direkt aufziehender Baumwollfarbstoffe von ihren niedermoleku-

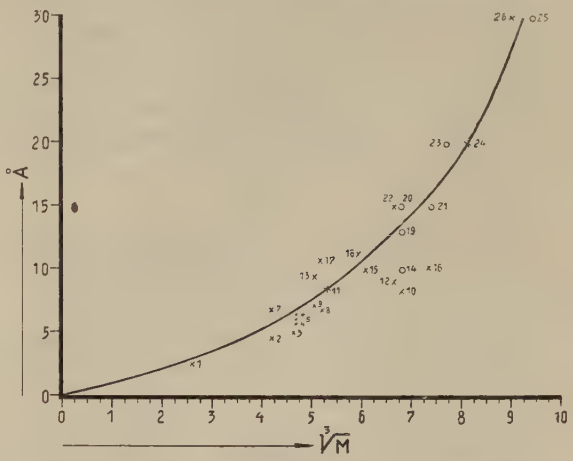


Abb. 5. Größter Ionendurchmesser und Molekulargewicht. 1 = Ammonium$^+$; 2 = Tetramethyl-Ammonium$^+$; 3 = Schwefelsäure; 4 = m-Phenylendiamin; 5 = o-Phenylendiamin; 6 = p-Phenylendiamin; 7 = Piperidin; 8 = β-Naphthylamin; 9 = Tetraäthyl-Ammonium$^+$; 10 = Naphthytributylamin$^+$; 11 = Phenyldimethyläthyl-Ammonium$^+$; 12 = Codein; 13 = Trimethylamyl-Ammonium$^+$; 14 = 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure; 15 = 2-Amino-Naphthalin 1-Sulfonsäure; 16 = Brucin; 17 = Äthylenhexamethyldi-Ammonium$^+$; 18 = Phenyl-Benzyldimethyl-Ammonium$^+$; 19 = Laurylpyridiniumion; 20 = Orange II; 21 = Orange G, Benzen-azo-β-naphthol-6,8-disulfonsäure (C.J. 27); 22 = Resorcingelb, 2-4-Dihydroxybenzol 1-azobenzol-Sulfonsäure (C.J. 148); 23 = Carmoisin, 4-sulfo-α-naphthalin-azo-α-naphthol-4-Sulfonsäure (C.J.179); 24 = Naphthalin-1-Sulfonsäure-4 (1 Azo-2 Hydroxynaphthalin 6-8 disulfonsäure) (C.J. 185); 25 = Chicagoblau (Sky Blue) Dimethoxydiphenyl-diazo-bis 8-amino-1-naphthol-5,7-disulfonsäure (C.J. 518); 26 = Diphenyl 4-(2azo-1 Hydroxynaphthalin 3,6-disulfonsäure) (C. J. 388)

Mokroushin: $\sigma = 0{,}9 \sqrt[3]{\frac{M}{\varrho_{T_S}}}$

ϱ_{T_S} = Dampfdichte am Siedepunkt; σ = Molekülradius
M = Molekulargewicht.

[1]) Ein orientierendes Bild über die Ionendurchmesser einiger Stoffe insbesondere Farbstoffe und Zwischenprodukte in Å gibt in Abhängigkeit vom Molekulargewicht das anliegende Kurvenblatt 5.

laren Begleitsalzen durchzuführen. Beispiele sind die Herstellung eines von Fremdsalzen freien Chicagoblaus, Benzopurpurins 4 B oder Chlorazolrots (22).

Neben dem von Richardson verwandten Prinzip der Ionensiebung durch Wahl eines Harzaustauschers passender Porenweite besteht bisweilen die Möglichkeit, die Trennung zweier Farbstoffe gleichen Charakters, aber verschiedener Größe und Gestalt mittels eines Ionenaustauschers durchzuführen, indem man die van der Waalsschen Kräfte beansprucht und durch Wahl einer passenden Filterbelastung unterstützt. Man läßt zusätzlich die bessere Diffusionsfähigkeit des kleinermolekularen Farbstoffmoleküls bzw. Makroions zur Wirkung kommen. So gelingt z. B. die adsorptive Trennung von Orange G, das im Gemisch mit Chicagoblau vorliegt (beide Farbstoffe sind bekanntlich Sulfonsäuren), von dem letztgenannten Farbstoff mittels eines Harzes vom Entfärbungstyp (Decolorite), s. Kressman (23).

Indessen gehen bei der Trennung großmolekularer Stoffe von kleineren Bausteinen (wie z. B. Farbstoffen von ihren Zwischenprodukten oder niedermolekularen Elektrolyten) neben der rein mechanischen Siebwirkung bisweilen auch andere Effekte wesentlich ein.

Z. B. kann man durch Blockierung des Austauschers (d. h. indem man ihn unter Arbeitsbedingungen einsetzt, bei welchen die austauschaktiven Gruppen nicht zur Wirkung kommen können) erreichen, daß lediglich seine van der Waalsschen Kräfte zur Geltung kommen. Weiss (24) gibt mehrere Beispiele dieser Art. Großmolekulare saure Farbstoffe können bei niedrigem p_H an einen H-Austauscher gebunden werden, basische Farbstoffe durch Aminharze im stark alkalischen Medium adsorbiert werden. Obwohl Harz und Farbstoffe in beiden Fällen gleiche Ladung tragen, vermögen sich Harz und Farbstoff in undissoziiertem Zustande zu vereinigen; denn der Farbstoff wird hier vom Harz (trotz der sonst gleichgeladenen Ankergruppen) durch Allgemeinadsorption in undissoziierter Form festgehalten. Der Farbstoff wird indessen momentan desorbiert bei Überführung von Farbstoff und Austauscher in den dissoziierten Zustand, d. h. durch Zugabe im ersten Falle von Alkali, im zweiten von etwas Säure.

Farbstofftrennungen

Unter Berücksichtigung der vorstehend besprochenen Momente läßt sich die Trennung von Farbstoffen gleichen Charakters, aber verschiedener Größe und Verzweigung des Moleküls sowohl an einem Kationenaustauscher als auch an einem Anionenaustauscher demonstrieren.

Als Beispiel diene eine Mischung zweier Sulfonsäuregruppen tragender Farbstoffe, und zwar Chicagoblau 6 B (Colour Index Nr. 518; Mol.-Gew. der freien Säure = 904, größter Moldurchmesser etwa 30 Å) und Orange 2 G (Colour Index Nr. 27; Mol.-Gew. der freien Säure = 408, größter Moldurchmesser etwa 15 Å). Die Lösung enthält je 0,004 mol/l Farbstoff in der Na-Salz-Form, außerdem 10 g/l NaCl.

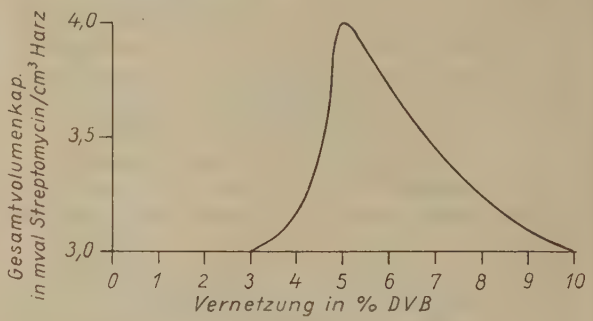


Abb. 6. Streptomycinselektivität von Wofatit CP 300

Bei Filtration der Lösung über mittelstark vernetzten Wofatit CP 300 (Polyacrylsäureharz, mit 5% Divinylbenzol vernetzt) in der undissoziierten Beladungsform des H-Austauschers ($p_H < 5 - 6$) kann infolge der Blockierung der sauren Ankergruppen des Harzes durch H-Ionen (Ionenpaarbildung!) ein ionogener Eintausch der sauren Farbstoffmoleküle nicht stattfinden, jedoch wird der undissoziierte Anteil des größeren und räumlich verzweigteren der beiden Farbstoffmoleküle (Chicagoblau), da in die Porenöffnungen „passend", durch van der Waalssche Kräfte festgehalten. Der kleinere, weniger sperrige Orangefarbstoff hingegen passiert die Austauschersäule. Würde hingegen unter Bedingungen gearbeitet, daß sowohl die Farbstoffe (in Form ihrer Alkalisalze) als auch der Kationenaustauscher (bei $p_H \sim 7$ und höher) dissoziiert sind, so würde eine gegenseitige Abstoßung der Ankergruppen und Farbsäureanionen stattfinden, also keine Adsorption erfolgen.

Filtriert man andererseits die gleiche Farbstoffmischung über einen Anionenaustauscher (mit normaler Porenweite der handelsüblichen Typen: Wofatit MD oder L 150) in der Cl-Form, unter Bedingungen, bei denen dessen basische Ankergruppen dissoziiert sind, so tritt die umgekehrte Erscheinung auf, indem das relativ kleine Anion des Orange 2G im Umtausch gegen die Cl-Ionen

des Anionenaustauschers ionogen festgehalten wird, während das große Molekül des Chicagoblaus, weil nicht in die Poren des Adsorbers passend, durchläuft.

In diese Gruppe von Trennungen fügt sich ein von A. und W. Richter (25), Wolfen, durchgearbeitetes Beispiel ein, das der Trennung eines Farbstoffes von seinen Ausgangskomponenten und Nebenprodukten gilt.

Eine Synthese des Indikators Bromkresolgrün geht von m-Kresol und o-Sulfobenzoesäureanhydrid unter Zusatz von p-Toluolsulfosäure als Katalysator aus. Der erhaltene Triphenylmethanfarbstoff wird anschließend tetrabromiert. Da sich das Endprodukt nur unter großen Verlusten reinigen läßt, wird die Reinigung auf den Zwischenfarbstoff vorverlegt, indem dessen wässerige Lösung über Wofatit KS (H) filtriert wird. Der Farbstoff wird dabei durch Allgemeinadsorption festgehalten, während die Reste an monomeren sauren Ausgangskomponenten, von dem H-Austauscher „abgestoßen", die Filtersäule passieren, da bei ihnen auch van der Waalssche Kräfte praktisch nicht zur Geltung kommen. Bei der Elution der Säule mit wässerigem Methanol läßt sich der adsorbierte Farbstoff leicht desorbieren, während die gleichfalls adsorbierten Verharzungsprodukte erst in späteren Eluatfraktionen nachfolgen. Die anschließende Bromierung liefert unmittelbar den typgemäßen reinen Indikatorfarbstoff.

Siehe auch Köppen (26), welcher Adsorptionsmittel fand, die alle Pigmente außer Karotinen adsorbieren (für Trockengrünfutteruntersuchung wichtig).

Aus der großen Reihe der in die Literatur übergegangenen Beispiele von Trennungen höhermolekularer von niedermolekularen Stoffen seien noch einige wenige den Biochemiker interessierende herausgegriffen (Proteine, Peptide, Aminosäuren).

Rauen und Felix (27) trennten Clupein von seinen Hydrolyseprodukten an Wofatit C; Mark und Saito (28) fraktionierten Acetyl- und Nitrozellulosen u. a. an Al_2O_3 nach Teilchengröße und Kettenlänge; Samuelson (29) und ferner auch Lautsch (30) führten die Fraktionierung von Sulfitablaugen mit Kunstharzaustauschern durch. Versuche von Deuel und Mitarb. (31) zeigten an dem Beispiel Clupein und Arginin an Austauschern unterschiedlichen Typs (Ambelite IR 120 sowie zwei Formaldehyd-Pektinharze eigener Herstellung) sehr deutlich den Einfluß unterschiedlicher Quellungsfähigkeit des Harzes; weitere Beispiele s. Lederer (32) und Turba (33) „Chromatographie".

Wir schließen diese Reihe ab mit einem pharmakologisch interessanten Beispiel: Die Konzentrierung und Abtrennung des Streptomycins (34) aus seinem Nährmedium gelingt nach Versuchen des VEB Farbenfabrik Wolfen und VEB Jena-Pharm am besten mittels eines stark quellungsfähigen Carbonsäureharzes, dessen Gitter durch Vorbeladung mit Na-Ionen vorher aufgeweitet worden ist. Wie die nebenstehende Abb. 6 zeigt, besteht ein deutliches Maximum der Absorption für ein Harz mittleren Vernetzungsgrades.

Atomarer Bereich

In den atomaren Bereich (Abb. 7) hinein führen die schon erwähnten neu entwickelten Typen höchstdisperser Kieselgele und Gelzeolithe, an deren Entwicklung Linde Air Prod. Co. (35) wesentlichen Anteil hat. Die Adsorbentien dieser Art – die genannte Ge-

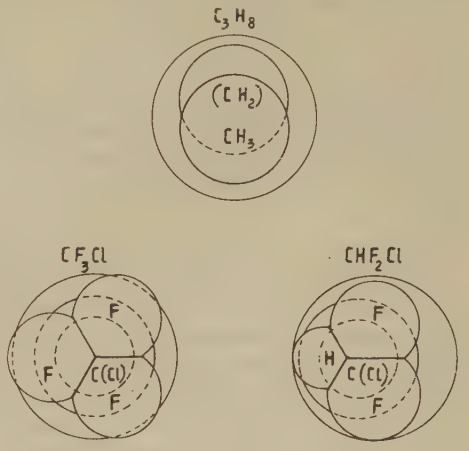


Abb. 7. Einbau von Kohlenwasserstoffen bzw. Halogen-Kohlenwasserstoffen in die Poren eines Zeolithen [Schema nach R. M. Barrer und D. W. Brook, Trans. Faraday Soc. **49**, 942 (1953)]

sellschaft bringt z. Z. zwei Produkte auf den Markt, einen Na-Typ mit Porenweiten bis herab zu 4 Å und einen Ca-Typ mit 5 Å – gestatten nicht nur Aromate von Nichtaromaten zu trennen, sondern auch manche anderen Flüssigkeits- und Dampfgemische, die bisher auf Grund der Siedepunkte nicht auseinander gelegt werden konnten. Geradkettige Aliphate lassen sich mit ihrer Hilfe auf adsorptivem Wege von verzweigten, zyklischen und aromatischen Verbindungen trennen. Ungesättigte und polare Stoffe können von gesättigten und unpolaren geschieden werden, da die ersteren von den extrem engporigen Adsorbentien bevorzugt festgehalten werden. Die Bedeutung dieser neuen Typen von Adsorbentien zur rationellen Gewinnung von Äthylen, Acetylen, Propylen aus Crackgasen und Abgasen durch selektive Adsorption liegt auf der Hand. Diese hochporösen Adsorbentien sind auch hervorragende Trocknungsmittel für Gase und Flüssigkeiten wie Amine oder Alkohole;

bisher erreichbare Trocknungsgrade können erheblich gesteigert werden.

Selektive Katalyse mittels Ionensiebung

Zur Vervollständigung des Bildes gehört auch die Erwähnung der Molekularsiebe im Gebiete der Katalyse. Daß mittels Zeolithen selektive katalytische Wirkungen erzielt werden können, erkannte übrigens schon Otto Schmidt (36), der das unterschiedliche Verhalten einiger Kohlenwasserstoffe an Naturzeolithen feststellte. Aus der neueren Literatur seien mehrere Arbeiten von Deuel und Mitarb. (37) über selektive Reaktionen an Ionenaustauschern angezogen.

Analyse

Schließlich sei als Anwendung auf analytischem Gebiete ein von Deuel (38) gegebenes schönes Beispiel erwähnt, das eine umfassende Charakterisierung von Pektin gestattet.

Unter Zuhilfenahme von Kationen- und Anionenaustauschern werden zunächst alle Fremdelektrolyte einschließlich der Fruchtsäuren aus der Pektinlösung entfernt. Eine anschließende Titration erfaßt die gesamten Uronsäure-Carboxylgruppen. Anschließend werden nach Verseifung ursprünglich vorhandene Ester titrimetrisch erfaßt. Diese Trennmöglichkeit beruht auf dem Nichtadsorbiertwerden des großmolekularen Pektins gegenüber den niedermolekularen Begleitstoffen.

Austauschreaktionen

Austauschreaktionen zwischen kolloiden Lösungen und solchen echter oder Polyelektrolyte sind als eines der wichtigsten Forschungsgebiete der Kolloidchemie schon seit langem Gegenstand vielseitiger Studien gewesen. Die Ionenaustauscher als hochdisperse Polyelektrolyte fügen sich im allgemeinen den dort festgestellten Gesetzmäßigkeiten durchaus ein. Bei Inberührungbringen mit kolloiden Lösungen bzw. Solen reagieren Ionenaustauscher mit den kolloiden Partikeln unter Umladung bzw. Ladungsausgleich und lösen damit vielfach als Folgeerscheinung Agglutination und Ausflocken aus. Schon aus älteren Untersuchungen von Wiegner, Jenny (39), Michaelis und anderen ist bekannt, daß solche Ladungsänderungen bei Kolloiden vielfach durch Ionenaustauschvorgänge eingeleitet werden. Bei Ersatz der Haftionen des Kolloids durch solche anderer Art treten Änderungen der Hydrathülle und damit der Ladungsdichte ein, die Potential- und damit zugleich Stabilitätsverschiebungen herbeiführen. Sofern Wasserstoffionen am Austausch beteiligt sind, treten nach außen hin p_H-Verschiebungen in Erscheinung.

Bei den modernen hochkapazitiven Ionenaustauschern, insbesondere den Sulfonsäuregruppen oder quaternäre Basen tragenden Austauscherharzen, tritt eine bedeutende Anhäufung elektrischer Ladungen am Harzkörper auf. Die Konzentrierung der Ankergruppen im Austauscher entspricht Elektrolytkonzentrationen von z. T. 5 mval/cm³ Harz und darüber. Es müssen von ihnen daher Koagulationswirkungen ausgehen, die denen hochkonzentrierter wässeriger Elektrolytlösungen entsprechen. Zu diesen allgemeinen, auf elektrostatische Ursachen zurückzuführenden Phänomenen kommen bei den grobkörnigen Ionenaustauschern als hochdispersen makrokolloiden Partikeln noch Sondereffekte hinzu, welche durch den von den zutretenden Fremdstoffen im Austauscherkorn zurückzulegenden Diffusionsweg gegeben sind.

Austauschreaktion mit Feststoffen

Austauschreaktionen zwischen zwei Feststoffen sind besonders in der biologischen Welt von hoher Bedeutung. Auf die Wichtigkeit des Kontaktaustauschers zwischen Pflanzenwurzel und den Bodenkolloiden wies schon Michaelis hin.

Auch Versuche von Ungerer (40), wonach Phosphate bei Berührung mit Zeolithen aufgeschlossen werden, zeigen die Bedeutung solcher Feststoffreaktionen für die Ernährung der Pflanze[2]). Von hoher lebenswichtiger Bedeutung auch für den tierischen und menschlichen Organismus sind Austauschvorgänge, die unter Bildung von π-Komplexen verlaufen, für die Bersin (41) zahlreiche Modellbeispiele gibt, darunter auch für biologisch wichtige Substanzen.

Kontaktaustausch (42)

Selbst zwischen im Wasser suspendierten synthetischen Zeolithen relativ grober Körnung findet, zumal bei Anwesenheit einer Spur eines Elektrolyten, Kontaktaustausch sehr rasch und vollständig statt. Møller (43)

[2]) Wie weit selbst bei sehr schwerlöslichen Stoffen Umsetzungen unter Kontaktaustausch erfolgen, erhellt daraus, daß Y. Yoshino [Sci. Pap. College of Gen. Education Univ. Tokyo **3**, 19 (1953)] die analytische Bestimmung von $BaSO_4$ in Mineralien darauf gründet. Die Bestimmung beruht darauf, daß $BaSO_4$ in Suspension mit einem Gemisch von Kationen- und Anionenaustauschern quantitativ in Lösung geht, vgl. ferner A. G. Kobljanski, J. allgem. Chem. (russ.) **24** (86) 18–22 (1954). „Umsetzung von schwerlöslichen Salzen mit Kationiten".

ermittelt auf diese Weise Verteilungsgleichgewichte zwischen Ionenaustauschern. Neuerlich hat Deuel (44) eine Anzahl Austauschreaktionen zwischen Kunstharzaustauschern untereinander und zum Teil auch mit anderen makromolekularen Stoffen durchgeführt. Z. B. setzte er einen schwachsauren Kunstharzaustauscher vom Carbonsäuretyp (Amberlite IRC 50), der grobkörnig in der Na-Form vorlag, mit einer Pektinlösung in der H-Form um, ferner eine schwache Base (Wofatit M) in der Cl-Form mit einer starken Base (Amberlite IRA 400) in der OH-Form. In beiden Fällen wurde eine sehr weitgehende 97 bzw. 86%ige Umsetzung erreicht. Technisch ist der Hinweis von Interesse, daß auf dem Wege des Kontaktaustausches auch die Regenerierung eines Mischbettfilters ohne vorherige Separierung der beiden Harzsorten prinzipiell möglich ist.

Ein weiteres Beispiel für die praktische Anwendung des Kontaktaustausches gibt die Georgia Kaolin Co. (45). Ein Kationenaustauscher in Körnerform wird mit verschlickertem Ton zur Umsetzung gebracht, um störende Salze zu entfernen.

Austauschreaktionen mit kolloiden Lösungen

Um eine einfache Ionenaustauschreaktion dieser Art handelt es sich bei Umsalzungen. Schwerlösliche Fettalkoholsulfonate lassen sich mittels Ionenaustauscher in leichtlösliche überführen. Harris (46) hat aus den schwerlöslichen Kalium- und Ammoniumestersalzen einiger Sulfoncarbonsäuren mit hochmolekularen Alkoholen leicht lösliche Aminsalze des Monoäthanolamins hergestellt, indem er über einen mit Monoäthanolaminsulfat vorbehandelten Zeolithen filtrierte: Aminsalz eines sulfonierten Laurylessigsäureesters bzw. Stearylacetats oder Hexadecylpropionats[3]).

Einige interessante Beobachtungen von Erbring und Lehmann (47) über Änderung der Oberflächenspannung bei Einwirkung kationen- und anionenaktiver Stoffe (z. B. Laurylpyridiniumchlorid bzw. laurylschwefelsaures Na) auf Bentonitsuspensionen seien wenigstens erwähnt.

Auch bei biologischen Präparaten ist eine Umsalzung bisweilen wichtig. Otting und Mitarb. (48) haben umfangreiche Versuche mit Kuhmilch durchgeführt mit dem Ziele, durch teilweisen Ersatz des Ca durch ein geeignetes Gemisch von Na und K eine Angleichung an die Muttermilch (nebst besserer Haltbarkeit) zu erreichen. Bei der Kondens- und Trockenmilch-Fabrikation werden durch eine teilweise „Enthärtung" der Milch vor ihrer Erhitzung Instabilitäten beseitigt, so daß sich Stabilisatorzusätze erübrigen.

Ionen-Austauscher als Fällungs- und Flockungsmittel

Je nach Größe und Ladungszustand des kolloiden oder subkolloiden Stoffes sowie Art und Porenweite des benutzten Austauschers können bei Inberührungbringen beider Stofftypen mannigfache Verhältnisse in Erscheinung treten. Jenny und Reitemeier (49), die am Beispiel von Tonen die Zusammenhänge zwischen Größe der adsorbierten Ionen und dem ζ-Potential studierten, vermochten zu zeigen, daß die Austauschbarkeit und auch die Flockungswerte exponentiell mit dem ζ-Potential ansteigen (6. Potenz).

Flockung

Für den Techniker hat sich die Faustregel ergeben, daß sich negativ geladene Kolloide und Subkolloide am besten mit zum Anionenaustausch befähigten Adsorbentien abscheiden lassen, während positiv geladene – der wohl seltenere Fall – meist gut von Kationenaustauschern festgehalten werden (Paarbildung und Ladungsausgleich). Es gibt Fälle, wo die Anwendung eines ungeladenen bzw. amphoteren Harzes besser zum Ziele führt (Umstellung des Kolloids auf den isoelektrischen Punkt). Die letzteren besitzen den Vorzug, daß ihre Kationen- und Anionenaktivität p_H-abhängig ist und daher beliebig eingestellt werden kann. In diesem Zusammenhang seien beispielsweise auch Studien von Schofield und Samson (50) erwähnt über die Flockung von Kaolinit in Abhängigkeit vom Ladungszustand.

Man wählt beispielsweise Arbeitsbedingungen, unter denen die austauschaktiven Gruppen blockiert sind, so daß bei der Adsorption wesentlich die van der Waalsschen Kräfte zur Wirkung kommen, Alfrey (51). Ein Beispiel dieser Art ist die Adsorption von Caramelstoffen aus Zuckerlösungen zwecks Gewinnung von Weißzucker und Feinstreinigung von Würfelkläre. Die Wiederbelebung des Harzadsorbers erfolgt durch Peptisation des Adsorbats bzw. es wird die Desorption durch p_H-Umstellung bewirkt, d. h. die Desorption durch Ionisierung des Harzes wie des

[3]) Die heute zugänglichen hochkapazitiven Kationenaustauscher dürften eine wesentlich wirtschaftlichere Arbeitsweise zulassen als der von Harris verwandte Grünsand. Auch dürfte die Umsetzung unmittelbar mit den Mizellkolloiden durchführbar sein ohne vorheriges Lösen des Ausgangsestersalzes bei erhöhter Temperatur.

Adsorbats herbeigeführt [vgl. den oben erwähnten Hinweis von Weiß (52)].

Um negative kolloide Stoffe handelt es sich auch bei den Flußwasserkolloiden und sogenannten Biozeolithen, deren Absättigung wesentlich durch organische N-haltige Stoffe gegeben ist; Theriault (53). Mit der Reinigung von Wässern von Kolloiden befaßt sich die Zeolite Chemical Co. (54). Koganowski und Petrenko (55) studierten die Adsorption von Kolloiden im Schwebezustand, z. B. von Humuskolloiden aus Flußwasser an suspendierten $Al(OH)_3$-Flocken.

Aus dem Bereich der anorganischen Chemie sei als Beispiel die Klärung einer AgJ-Lösung angezogen. Kolloide AgJ-Lösungen, die bekanntlich schwer zu klären sind, laufen nach Filterung über eine mit Wofatit P in der H-Form beschickte Filtersäule sofort klar. Diese Reaktion hat technische Bedeutung bei der Abscheidung des Jods aus den Bohrwässern der Ölsonden, die entweder als $Kupfer^{I}$- oder Silbersalz erfolgen kann.

Während der Kriegsjahre interessierte die Abscheidung von Eiweiß aus stark verdünnten Lösungen, wie z. B. Preßwässern der Kartoffelstärkeindustrie. Die Abscheidung gelingt leicht durch Einrühren von Wofatit P (H-Austauscher) in den Preßsaft. Das Eiweiß kommt dabei in flockiger Form zur Abscheidung, wobei gleichzeitig eine quantitative Verbesserung der erzeugten Futtermittel durch die wenigstens teilweise Entfernung des Kalis erfolgt. Bemerkenswerterweise gelingt auf diesem Wege die Trennung der Globuline von den Albuminen; Schwartau, Moosbierbaum, Schwarza (56).

Emulsionen

Der Umschlag von Rohöl in den großen Häfen hat das Problem aufgerollt, mit den erheblichen Mengen ölhaltiger Abwässer fertig zu werden, die bei der Spülung der Tanker und Ölbehälter anfallen. Nach mechanischer Abtrennung der Hauptmenge des Öls in großen Tanks, Glocken- und Zellenabscheidern bleiben sehr beständige Emulsionen zurück, die infolge des Gehalts an teils natürlichen, teils künstlichen Emulgatoren und Stabilisatoren nur schwer zu brechen sind und zu einer starken Verschmutzung der Häfen und Flußmündungen führen. Auch hier hat man mit ionenaustauschenden Kunstharzen sehr gute Erfolge erzielt. Insbesondere eignen sich Kunstharze von Anionenaustauscher-Charakter, welche die meist anionenaktiven Netzmittel festhalten und damit die Emulsion zerstören. Das Brechen der Emulsion kann durch eine p_H-Erniedrigung vorbereitet werden. Die Wiederbelebung der Kunstharzfilter (bewährt haben sich u. a. Wofatit E und L, gelegentlich auch Kationenaustauscher) erfolgt durch Waschen des Filterbettes mit Öllösungsmitteln, gefolgt von einer sauren, manchmal auch alkalischen Nachbehandlung, die der Peptisation restlicher Kolloide, Verunreinigungen und der Entfernung des Emulgiermittels und Stabilisators dienen. Ölhaltige Tankerspülwässer mit 100–200 mg/l Restölgehalt können, wie Versuche von Richter und Mitarb. (57) zeigten, auf diese Weise zu 90–95% entölt werden.

Ionenaustauscher und Aerosole

Ionenaustauscher lassen sich mit Erfolg verwenden, um saure oder alkalische Nebel zu zerstören. Beispielsweise gelingt nach Arbeiten von A. Richter (58) die Beseitigung von SO_3-Nebeln restlos, wenn man die Schwaden über ein mit einem feuchten, stark basischen Harz beschicktes Filter führt. Die Gasgeschwindigkeit kann außerordentlich hoch sein. Die Wiederbelebung erfolgt durch einfaches Waschen des Harzes mit Wasser. Die Einfachheit dieser Arbeitsweise überrascht um so mehr, als bekannt ist, welche komplizierten Waschprozesse und Apparaturen (Zyklone, Skrubber usw.) sonst anzuwenden sind; s. Fahnoe, Lindroos und Abelson (59).

Ionenaustauscher als Schutzkolloide

Die Eigenschaft, als Schutzkolloid brauchbar zu sein, beschränkt sich wesentlich auf die stark quellungsfähigen, also sehr wenig vernetzten Ionenaustauscher-Typen. Technische Wichtigkeit haben insbesondere Produkte erlangt, die Polyacrylsäure oder -maleinsäure als Hauptkomponenten enthalten, also Carbonsäuregruppen tragen [Krilium = $(NH_4 \cdot Na)$-Polyacrylat]. Als Bodenverbesserungsmittel haben sich Substanzen dieser Art insbesondere bei schweren Tonböden bewährt, um eine Krümelung zu erzeugen und über längere Zeit aufrecht zu erhalten; Fiedler und Bergmann (60). Dagegen reagieren sie kaum auf Sandböden. Auch zum Klären von Tontrüben haben sie sich wichtig erwiesen.

Kolloide als Störungsquelle

Kolloide Bestandteile in Lösungen machen sich beim Betrieb von Ionenaustauscher-

Filtern bisweilen in störender Weise bemerkbar, indem sie zu einer allmählichen Verschlammung der Austauschermasse führen. Hierher gehören insbesondere Flußwasserkolloide. Diese müssen daher vor der Enthärtung und Entsalzung von Wässern sorgfältig entfernt werden. Mit dem Studium dieser Erscheinung und der Einwirkung von Kolloidstoffen auf Kapazität und Arbeitsgeschwindigkeit verschiedener Austauscher befaßten sich Sauer und Ruppert (61). Danach wurden drei nebeneinander laufende Vorgänge festgestellt: Eine Reaktionsverzögerung, eine Adsorption am Filterkern sowie ein mechanischer Einfluß.

Soweit es sich um quellungsfähige Austauscher handelt, ist noch zu beachten, daß im Laufe des technischen Arbeitsprozesses, d. h. beim Wechsel von Beladungs- und Regenerierungsspiel, je nach dem aufgenommenen Kation (bzw. Anion) Quellungsdifferenzen auftreten, denen Veränderungen der Porendimensionen entsprechen. Eine Schrumpfung bei der Beladung bzw. Wiederbelebung erschwert das Wiederfreispülen der Poren.

Bisweilen sind auch Nachreaktionen der aufgenommenen Ionen auf dem Austauscher die Ursache von Störungen; z. B. bewirkt der Übergang aufgenommener Fe^{++}-Ionen in kolloides $Fe(OH)_3$ oft schwer zu beseitigende Verschmutzungen der Filtermasse. Es ist daher wichtig, das Einschleppen von Kolloidstoffen dieser Art bzw. ihre Ausscheidung im Porensystem des Austauschers nach Möglichkeit von vornherein zu vermeiden. Viele selbst vorher gut enteisente Leitungswässer nehmen bei langen Leitungsstrecken nachträglich wieder nicht unerhebliche Eisenmengen auf. Man erreicht ihre praktisch restlose Beseitigung, indem man gemäß A. Richter (62) das Wasser, bevor es auf die Enthärtungs- bzw. Entsalzungsaggregate geführt wird, über ein weitporiges Harz (Wofatit E) filtriert.

Wie schon erwähnt, treten in Verbindung mit Ionenaustauschreaktionen häufig p_H-Verschiebungen auf. Peter (63) benützt sie unter Verwendung von Thymolblau als Reagens auf anionenaktive Kolloidelektrolyte. Die Beachtung derartiger p_H-Verschiebungen ist gerade bei Enteisenung von Lösungen bisweilen von besonderer Wichtigkeit. So muß man bei der Enteisenung von Sulfitablaugen bei sehr niedrigem p_H arbeiten, um das als Ligninkomplex gebundene Eisen erst austauschbar zu machen. Zur Enteisenung von auf Ligninbasis hergestellten Gerbesalzlösungen muß man daher einen Austauscher hoher Säurestärke wählen.

Andererseits muß man z. B. bei der Enteisenung von methanolischer Salicylatlösung eine p_H-Verschiebung nach höheren Werten vornehmen, um eine Aufspaltung des Salicylsäure-Eisen-Komplexes zu erreichen. Die p_H-Umstellung läßt sich durch ein weitgitteriges alkalisch gestelltes Aminharz (Wofatit E) bewirken, welches gleichzeitig das in feinster Verteilung ausgeflockte Eisenhydroxyd festhält und eine sehr weitgehende Entfärbung erbringt.

Permselektive Membranen

Die Herstellung von Ionenaustauschern in Form von Membranen ist in den letzten Jahren auf verschiedenen Wegen gelungen; s. Kurt H. Meyer und Mitarb. (64), Sollner und Mitarb. (65) usw. Sie hat auch für den Kolloidchemiker eine Bereicherung seiner Arbeitsmöglichkeiten gebracht. Die Ionenaustauscher-Membranen zeichnen sich dadurch aus, daß sie entweder kationen- oder anionenaktiv sind; d. h. sie lassen entweder nur Kationen oder nur Anionen durchpassieren. Dies bedeutet bei elektrodialytischen Prozessen eine nahezu 100%ige Stromausnützung. Man verwendet diese Membranen mit Vorteil zur Entsalzung stark elektrolythaltiger Wässer, wie z. B. Seewasser usw., indem man Kationen- und Anionenaustauscher-Membranen paarweise abwechselnd in Serie schaltet, also mit filterpresseartigen Apparaten arbeitet.

Auch bei der Darstellung kolloider Lösungen macht man mit Vorteil von der Dialyse mit Ionenaustauscher-Membranen Gebrauch. Mit Dialysierschläuchen aus permselektiven Membranen lassen sich u. a. auch Hydrolysen erfolgreich durchführen.

Neben Austauscherfolien werden neuerlich auch Stäbchen aus Ionenaustauscher-Harz hergestellt, die z. B. mit Vorteil als Halbelektroden eingesetzt werden können; Kressman (66), Juda und Mitarbb. (67). Sie sind besonders in den Fällen von Wichtigkeit, wo reversible Metallelektroden nicht zur Verfügung stehen. Mit Ionenaustauscher-Substanz imprägnierte Papiere haben u. a. in der Chromatographie Bedeutung erlangt; Kressman (66), Lautsch (68).

Zusammenfassung

Die Ionenaustauscher als hochdisperse Systeme haben das Forschungsgebiet des Kolloidchemikers beträchtlich bereichert. Mittels solcher Adsorbentien ist u. a. die Trennung von Stoffen möglich geworden, deren

Dimensionen an der Grenze zwischen der kolloiden und molekularen Welt liegen. Die vielseitigen Reaktionsmöglichkeiten mit Kolloiden, wie sie durch die Einzelbeispiele illustriert worden sind, bedeuten eine Erweiterung des Rüstzeugs der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie.

Schrifttum

1) Wiegner, G., Kolloid-Z. **36**, Erg.-Bd. (Zsigmondy-Festschrift) 341 (1925).
2) Ostwald, Wo., in: Kolloidchemisches Taschenbuch v. A. Kuhn, S. 10 (Leipzig 1948).
3) Cramer, F., Angew. Chem. **64**, 437 (1952).
4) Staudinger, H. in: Kolloidchemisches Taschenbuch v. A. Kuhn, S. 291 (Leipzig 1948); Chimia **9**, 225 (1955).
5) Wiegner, G., J. Soc. Chem. Ind. T **50**, 65 T (1931).
6) Cernescu, N., Diss. (Zürich 1937).
7) Royer, L., Bull. Soc. franç. Minéralog. **51**, 7 (1928).
8) Neuhaus, A., Angew. Chem. **54**, 527 (1941).
9) Cremer, E., Österr. Chemiker-Ztg. **49**, 1 (1948).
10) s. Grießbach, R., Z. Elektrochem. **57**, 154 (1953).
11) Linde Air Prod. Co., Chem. Engng. **62**, 136 (1955).
12) Bachmann, W., DRPA B. 131 504 IVb/12e (3) v. 18. 5. 27; B. und M. Buchner DRP 551 943 (1927).
13) Barrer, R. M., J. chem. Soc. (London) **1950**, 2342; Brennstoff-Chemie **35**, 325—334 (1954); R. M. Barrer und D. W. Brook, Trans. Far. Soc. **49**, 940 (1953); R. M. Barrer und Mitarb., Chimia **9**, 118 (1955).
14) Ayres, J. A., Amer. chem. Soc. **69**, 2879 (1947).
15) Waxman, M. H., B. R. Sundheim und H. P. Gregor, J. phys. Chem. **57**, 969 (1953).
16) Stauber, M., DRP 729 751 (1942); VEB-Farbenfabrik Wolfen, DWP 5 874 (1944); Standard Oil Co., AP 2 457 971 (1945); P. G. Bird, AP 2 244 325 (1940).
17) VEB-Farbenfabrik Wolfen, DWP 893 (1937).
18) Devlin, A. und Mitarbb., Franklin-Inst. **248**, 251 (1949).
19) Ryznar, Ind. Engng. Chem. **36**, 821 (1944).
20) Gupta, S. R. und S. Ghosh, Kolloid-Z. **137**, 24 (1954).
21) Holmes, E. L., DRP 741 401 (1940); Kodak, FP 861 783 (1939); E. E. Jelley, EP 521 646 (1938); A. Rousselot, J. Chim. phys. Physico-Chim. biol. **40**, 169 (1943).
22) Richardson, R. W., J. chem. Soc. (London) **1951**, 910.
23) Kressman, T. R. E., J. phys. Chem. **56**, 122 (1952).
24) Weiss, D. E., Nature **166**, 66 (1950).
25) s. Grießbach, R., Angew. Chem. **66**, 22 (1954).
26) Köppen, R., Kolloid-Z. **135**, 150 (1954).
27) Rauen, H. M. und K. Felix, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **283**, 139 (1948).
28) Mark, H. und G. Saito, Mh. Chem. **68**, 237 (1936).
29) Samuelson, O., Svensk Papperstidn. **45**, 516 (1942).
30) Lautsch, W., Die Chemie **57**, 78 u. 149 (1944).
31) Deuel, H. und Mitarbb., Helv. chim. Acta **33**, 2171 (1950).
32) Lederer, E. u. M., Chromatography (Amsterdam, Houston, London, New York 1954).
33) Turba, F., Chromat. Methoden in der Protein-Chemie (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1954).
34) Merck & Co., FP 1 017 468 (1948); EP 687 476 (1948).
35) Linde Air Prod. Co., Chem. Engng. **62**, 136 (1955).
36) Schmidt, Otto, Z. phys. Chem. **133**, 263 (1928).
37) Deuel, H. und Mitarbb., Helv. chim. Acta **34**, 1849 (1951).
38) Deuel, H. und Mitarbb., Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. **42**, 91 (1951).
39) Jenny, H. und R. Overstreet, J. physic. Chem. **43**, 1185 (1939).
40) Ungerer, E., Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **18**, 342 (1930) und **23**, 353 (1932).
41) Bersin, Th., Naturwiss. **33**, 108 (1946).
42) Jenny, H. und Overstreet (l. c.). Vgl. ferner Analyse schwierig aufschließbarer Mineralien und Kesselsteine [O. Samuelson, Ion Exchangers in Analytical Chemistry S. 147 (Stockholm u. New York 1952); J. Leick, Mitt. Vereinig. Großkesselbesitzer **1954**, H. 28, S. 67].
43) Møller, J., Kolloid-Beih. **46**, 1 (1937).
44) Deuel, H. und Mitarbb., Experientia **7**, 294 (1951).
45) Georgia Kaolin Co., AP 2 500 727 (1949).
46) Harris, B. R., Ind. P 25 804 (1938).
47) Erbring, H. und H. Lehmann, Kolloid-Z. **107**, 201 (1944).
48) Otting, H. E. und Mitarbb., s. F. C. Nachod, Ion Exchange S. 367 (New York 1949).
49) Jenny, H. und R. F. Reitemeier, J. phys. Chem. **39**, 593 (1935).
50) Schofield, R. K. und H. K. Samson, Angew. Chem. **67**, 37 (1955).
51) Alfrey, T. jr. und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **74**, 436 (1952).
52) Weiß, D. E. (l. c.).
53) Theriault, E. J., Ind. Eng. Chem. **28**, 83 (1936).
54) Tschirner, F., AP 2 004 257 (1931).
55) Koganowski, A. M. und W. G. Petrenko, Kolloid-J. (russ.) **15**, 99 (1953).
56) Schwartauer Werke; Donauchemie AG., Moosbierbaum; Thür. Zellwolle AG., Schwarza; s. R. Grießbach, Austausch-Adsorbentien in der Lebensmittelindustrie S. 68 (Leipzig 1949).
57) Richter, A. und Mitarbb., DWP u. DBP angemeldet.
58) Richter, A., DWP 9657 (1954).
59) Fahnoe, F., R. E. Lindroos und R. J. Abelson, Ind. Eng. Chem. **43**, 1336 (1951).
60) Fiedler, H. J. und W. Bergmann, Dtsch. Landwirtsch. **5**, 92 (1954); Angew. Chem. **67**, 699 (1955); daselbst auch Hinweise auf die umfangreiche amerikanische Literatur.
61) Sauer, E. und W. Ruppert, Kolloid-Z. **78**, 71 (1937).
62) Richter, A., DWP 7364 (1952).
63) Peter, K., Fette-Seifen-Anstrichm. **1954**, 997.
64) Meyer, K. H. und Mitarbb., Helv. chim. Acta **19** (1936); **20** (1937); **23** (1940); **28** (1945); **29** (1946).
65) Sollner, K., J. physic. Chem. **49**, 47 (1947); K. Sollner und H. P. Gregor, J. Colloid Sci. **6**, 557 (1951); **7**, 37 (1952).
66) Kressman, T. R. E., Nature **165**, 568 (1950).
67) Juda, W., A. Wayne und McRae, J. Amer. chem. Soc. **72**, 1044 (1950).
68) Lautsch, W. und Mitarbb., Z. Naturforschg. **8b**, 232 (1953).

Service de Chimie-Physique, Institut Pasteur, Paris (France)

Nouvelles recherches sur le mécanisme de gélification

II-Interprétation des résultats expérimentaux

Par D. Bourgoin et M. Joly

Avec 7 figures

(Eingangen am 21. Oktober 1955)

I – Introduction

La présente étude fait suite à un travail expérimental sur la transformation sol-gel des solutions de gélatine qui a été publié antérieurement (1, 2). On y analyse les faits expérimentaux et on propose quelques hypothèses pour expliquer les résultats des mesures de biréfringence d'écoulement effectuées sur ces solutions.

A. Remarques sur la molécule de gélatine

La gélatine n'a pas une définition physicochimique précise car ses propriétés varient suivant l'échantillon utilisé. Il a été montré (3) que cette diversité provient non seulement de ce qu'on est en présence d'un mélange de particules de différents poids moléculaires, mais aussi de l'origine de la gélatine, de son mode de préparation. Il existe donc de nombreuses gélatines, mais toutes, dissoutes dans l'eau, peuvent, dans certaines conditions de température et de concentration, donner une solution où s'effectue la transformation sol-gel.

De nombreuses études ont été faites (4, 5) pour déterminer les propriétés (masse moléculaire, forme) des particules de gélatine lorsqu'elles sont en solution vraie (on entend par là une solution à une température telle qu'il n'y a pas évolution vers le gel). C'est ainsi qu'on trouve généralement dans une solution des particules dont le poids moléculaire varie de quelques mille à deux cents mille. On admettra que la masse moléculaire moyenne de la gélatine est de l'ordre de 70000. La forme de la particule en solution soulève des controverses. On possède des résultats de viscosité (5) et de biréfringence d'écoulement (6). Les premiers conduisent à admettre une particule très allongée, les seconds au contraire des particules assez peu dissymétriques. D'autre part, les photographies obtenues au microscope électronique (7) montrent des particules globulaires ayant sensiblement 150 Å de diamètre; mais il ne faut pas oublier que dans ce cas les particules ne sont pas en solution, mais desséchées.

B. La transformation sol-gel de la gélatine

Quelle que soit la forme des particules, il semble acquis que la transformation sol-gel consiste en l'ébauche d'une structure. Cette structure est le résultat d'une organisation des particules les unes par rapport aux autres et, du moins pour les gels peu concentrés une grande partie de l'eau se trouve à l'état libre. C'est ce qu'indiquent les mesures de conductivité (8) et de constante de diffusion de substances diffusant dans le gel (9).

En quoi consiste, et comment s'accroît l'organisation des particules? Pour répondre à ces questions, on ne possède jusqu'à présent que peu de renseignements.

Par ultramicroscopie, on note un arrêt du mouvement brownien des particules en suspension lors de la prise en gel (10). Les autres mesures effectuées sur les solutions nécessitent des interprétations et ne peuvent que venir plaider ou non en faveur de certaines hypothèses. Il en est ainsi des mesures de viscosité, de biréfringence d'écoulement, de pouvoir rotatoire ou de diffusion de la lumière. Parmi celles-ci, les mesures de biréfringence d'écoulement sont susceptibles de fournir d'assez nombreux renseignements sur l'organisation de la structure. C'est la raison qui nous a fait choisir cette méthode. Toutefois, une objection se présente immédiatement car le système est soumis pendant les mesures à des forces de cisaillement et à des déformations de grande amplitude. Ceci est, en première approximation, sans conséquence sur la structure d'un liquide, mais non avec un système pouvant posséder de la rigidité. On modifie profondément la structure du système en lui imposant de s'écouler. On a vu dans la première partie les précautions expérimentales qui sont prises pour limiter le plus possible cette source d'erreur.

La rigidité croît-elle progressivement au cours du temps ou se manifeste-t-elle au bout d'un certain temps seulement? Il semble, d'après les mesures de Sasaki (11) que c'est de cette deuxième façon qu'apparaît la rigidité. D'ailleurs nous avons montré que la transformation sol-gel s'effectue en deux étapes successives (1, 2) et que la rigidité

n'apparaît pas au cours de la première phase. Dans cette première période, le système peut être considéré comme fluide.

C. Objet du présent travail

Nous nous proposons de rechercher quelle structure des solutions de gélatine et quel processus de variation au cours du temps de cette structure sont compatibles avec le comportement dynamo-optique mis en évidence dans l'étude expérimentale (2). Pour cela, nous représenterons la solution de gélatine en cours d'évolution par différents modèles simples pour lesquels on sait prévoir les propriétés rhéologiques et optiques, et nous comparerons les résultats expérimentaux avec les divers résultats théoriques ainsi obtenus. Cette comparaison permettra de choisir la structure et le mécanisme d'évolution capables de rendre compte au mieux des faits expérimentaux. C'est ainsi que nous examinerons successivement le comportement d'une suspension de particules indépendantes et celui d'un système au sein duquel se développe une structure d'ensemble. Nous verrons que c'est seulement cette seconde représentation qui permet d'interpréter toutes les particularités des résultats expérimentaux.

II – Structure et propriétés dynamooptiques de la solution de gélatine à un instant donné

Pour étudier l'état du système, on examine les courbes représentant $\chi(g)$ et $\Delta(g)$ à un instant donné (1, 2). χ est l'angle d'extinction, Δ l'intensité de la biréfringence, g le gradient de vitesse. $\chi(g)$ est caractérisé d'une manière générale par sa faible variation en fonction de g. C'est ainsi que pour une solution de 1,26% de gélatine, on trouve, à la température de 22° C et au bout des temps t, pour les gradients $g_1 = 490\ \text{sec}^{-1}$ et $g_2 = 1960\ \text{sec}^{-1}$, les valeurs suivantes de χ et de Δ:

t_{min}	$\chi(g_1)$	$\Delta(g_1)$	$\chi(g_2)$	$\Delta(g_2)$
20	33° 5	$1 \cdot 10^{-7}$	31°	$2{,}5 \cdot 10^{-7}$
50	26°	$6 \cdot 10^{-7}$	24°	$10 \cdot 10^{-7}$

$\Delta(g)$ croît avec g, mais il faut distinguer deux parties dans cette variation. Pour les faibles valeurs de g, $\Delta(g)$ croît assez rapidement avec g, puis beaucoup plus lentement pour les valeurs élevées de g.

A. Hypothèse de l'orientation de particules en suspension

Voyons si un tel comportement peut être expliqué par l'orientation de particules en suspension dans un solvant.

L'écoulement correspond à l'existence d'un gradient de vitesse au sein de la solution. Les particules, assimilées à des éllipsoïdes de révolution, sont orientées sous l'effet de ce gradient par des forces d'origine hydrodynamique; d'autre part, l'action antagoniste du mouvement brownien tend à désorienter les particules. Il y a finalement une orientation moyenne dépendant du gradient de vitesse g.

a) Cas d'un système monodispersé

Un cas très simple est celui où toutes les particules sont rigides et identiques. Supposons qu'il en soit ainsi. Ces particules sont caractérisées par un rapport d'axes p et, à la température T, par leur constante de diffusion de rotation D. Le nombre $\sigma = \frac{g}{D}$ varie dans le rapport de 1 à 4 lorsque g varie de 490 à 1960 sec^{-1}. Or, quel que soit p, à un angle χ de 26°, valeur observée pour $g = 490\ \text{sec}^{-1}$ et $t = 50$ min., correspond une valeur de σ comprise (12) entre 4,30 et 5,5; par conséquent, pour $g = 1960\ \text{sec}^{-1}$ σ devrait être compris entre 17,2 et 22. Les valeurs de χ correspondantes sont nécessairement comprises entre 9°46 et 13°. La valeur expérimentale pour ce gradient étant 24°, on peut conclure qu'on n'est pas en présence de particules monodisperses.

b) Cas d'un système polydisperse

Si on est en présence d'un mélange de particules rigides de tailles différentes, la connaissance de la répartition de ces tailles permet de calculer les variations de $\chi(g)$ et de $\Delta(g)$. Mais on ne sait pas résoudre le problème inverse: connaissant $\chi(g)$ et $\Delta(g)$, quelle est la répartition des tailles?

Pour simplifier le problème, on peut rechercher s'il est possible de rendre compte des variations de χ et Δ en partant de l'existence au sein de la solution de seulement deux sortes de particules caractérisées chacune par un rapport d'axe p et une constante de diffusion de rotation D.

On sait (13) qu'on peut déterminer l'angle χ et l'intensité Δ si l'on connaît les valeurs (χ_1, Δ_1) et (χ_2, Δ_2) des angles d'extinction et de l'intensité de la biréfringence de chacun des types de particules, s'il était seul présent dans la solution où règne le gradient g et avec la même concentration que dans le mélange. On supposera Δ_1 et Δ_2 de même signe, considérant que les particules sont de même nature.

Traçons dans un plan un axe polaire $\overrightarrow{Ox}$ et deux vecteurs $\vec{V}_1$ et $\vec{V}_2$ tels que

$$|\vec{V}_1| = \Delta_1,\ (\vec{V}_1, \vec{O}_x) = 2\chi_1;\ |\vec{V}_2| = \Delta_2,\ (\vec{V}_2, \vec{O}_x) = 2\chi_2.$$

Le module du vecteur $\vec{V} = \vec{V}_1 + \vec{V}_2$ représente Δ et l'angle $(\vec{V}, \overrightarrow{Ox})$ est égal à 2χ. Il est donc facile, connaissant deux des trois vecteurs $\vec{V}_1$, $\vec{V}_2$, $\vec{V}$ d'en déduire le 3ième.

Revenons au problème posé en envisageant deux vecteurs $\vec{V}_1$ et $\vec{V}_2$ dépendant de g par l'intermédiaire de p_1, D_1, p_2, D_2. Pour $g = g'$, on connait $\vec{V}(g') = \vec{V}'$ que l'on peut décomposer d'une infinité de manières suivant

$$\vec{V}' \equiv \vec{V}_1(g', D_1, p_1) + \vec{V}_2(g', D_2, p_2).$$

A un autre gradient $g = g''$, considérons le vecteur $\vec{V}''$ tel que

$$\vec{V}'' \equiv \vec{V}_1(g'', D_1, p_1) + \vec{V}_2(g'', D_2, p_2).$$

Comme la transformation faisant passer de $\vec{V}_i(g', D_i, p_i)$ à $\vec{V}_i(g'', D_i, p_i)$ n'est pas une similitude, $\vec{V}''$ dépend du couple de vecteurs $\vec{V}_1$, $\vec{V}_2$. Son origine étant fixe, son extrémité décrit une courbe $V'(V_1, V_2)$ qui dépend des quatre paramètres, p_1, D_1. p_2, D_2.

L'expérience fournit une valeur de $\vec{V}(g'')$. La courbe V'' ne passera par l'extrémité de ce vecteur que s'il est possible de choisir convenablement les paramètres p_1, D_1, p_2, D_2. Par exemple, dans le cas où $\vec{V}_1(g', p_1, D_1)$ dépend peu de p_1 et D_1, ou si les valeurs de ceux-ci sont données, la courbe V'' passant par l'extrémité de $V(g'')$ fournira une relation entre p_2 et D_2; en général cette relation n'est satisfaite que dans des domaines étroits de variation de p_2 et D_2. On construit ensuite pour des valeurs de g comprises entre g' et g'' les valeurs de $\chi(g)$ et $\Delta(g)$ correspondant à V_1 et V_2 et on compare avec l'expérience.

Pour opérer par approximations successives la décomposition de $\vec{V}(g')$ en deux vecteurs $\vec{V}_1$ et $\vec{V}_2$, on s'aide des remarques suivantes:

Si $\chi_1 > \chi_2$ on a dans tous les cas $\chi_1 > \chi > \chi_2$, donc si $\chi_1(g') > \chi(g')$, on a $\chi_1(g'') > \chi(g'')$, ce qui restreint beaucoup les valeurs possibles de χ_1. Pour choisir χ_2, on se guide sur le fait que $\Delta_2(g'')$ doit être plus grand que $\Delta_2(g')$ si $g'' > g'$, ce qui entraine d'ailleurs un nouveau resserrement des valeurs acceptables pour χ_1. Il faut de plus qu'il y ait compatibilité entre la direction de $\vec{V}_2(g'')$ déduite de celle de $\vec{V}_2(g')$ et celle déduite de $\vec{V}(g'') - \vec{V}_1(g'')$. Enfin, pour resserrer davantage les valeurs de χ_1 et χ_2, on fait intervenir le rapport $\frac{\Delta_2(g'')}{\Delta_2(g')}$ qui doit être compatible avec la valeur adoptée pour p_2.

Dans le cas expérimental cité plus haut, on trouve qu'en première approximation χ_1 est voisin de 45° et peut être considéré comme indépendant de p_1 et D_1. On est amené de cette manière à se représenter la solution comme un mélange de particules différentes tout au cours de la première phase de son évolution. Ainsi, pour $t = 20$ min. la constante de diffusion de rotation des petites particules D_1 est $\geqq 50000$, leur rapport d'axes étant indéterminé. Comme leur contribution à la biréfringence du système est importante, on peut les supposer très dissymétriques (et nombreuses) et prendre, à titre indicatif, $p_1 = 10$; leurs dimensions seraient alors environ 57 Å de diamètre et 570 Å de longueur. Les grosses particules sont au contraire caractérisées par leur faible dissymétrie ($p_2 = 2$) et une constante de diffusion de rotation D_2 voisine de 113; d'où comme dimensions: 3200 Å de long et 1600 Å de diamètre. Pour $t = 50$ min. il vient $D_1 \simeq 9800$, d'où en conservant $p_2 = 10$, un diamètre de 100 Å et une longueur de 1000 Å pour les petites particules; par contre, les grandes sont devenues plus dissymétriques avec $p_2 = 4$ et $D_2 = 61$ d'où un diamètre de 1150 Å et une longueur de 4600 Å.

La décomposition de la solution en deux types de particules est a priori arbitraire. Pour juger de la valeur de cette simplification, on peut construire les courbes $\chi(g)$ et $\Delta(g)$ correspondantes relatives à $t = 50$ min. et comparer avec les courbes expérimentales (figure 1). On constate que pour les gradients compris entre 490 et 1960 sec^{-1}, l'accord est très satisfaisant, mais qu'il y a désaccord profond pour les valeurs de g inférieures à 490 sec^{-1}, surtout pour la courbe $\Delta(g)$.

On pourrait supposer que ce désaccord provient de la simplification extrême d'une décomposition en deux types de particules seulement, et qu'il serait possible de trouver une distribution de tailles des particules pouvant rendre compte des variations de $\Delta(g)$. Il n'en est rien, ainsi que cela résulte de considérations très générales sur les propriétés de $\Delta(g)$ pour les systèmes polydispersés. En effet, les variations de Δ avec g sont telles qu'à un accroissement dg de g, correspond un accroissement $d\Delta$ de Δ, mais cet

accroissement est au plus égal à $\frac{\Delta}{g} dg$. Il en résulte que la courbe $\Delta(g)$ possède la propriété suivante: la portion de courbe correspondant à des valeurs du gradient inférieures à g est au-dessus de la droite joignant le point (Δ, g) et l'origine (voir appendice). La courbe $\Delta(g)$ expérimentale ne satisfait pas à ces conditions (fig. 1).

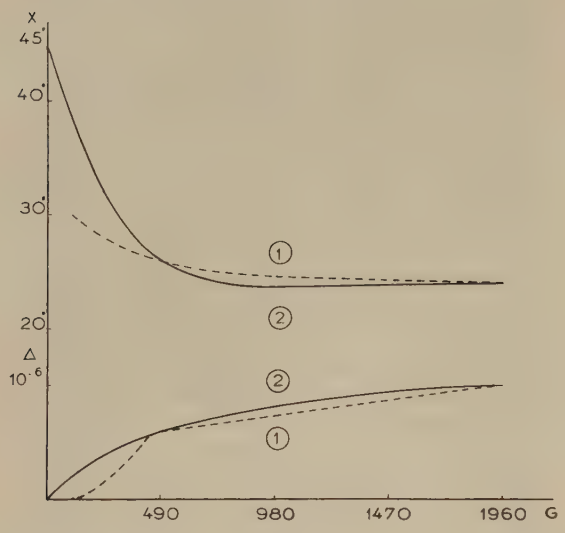


Fig. 1. Variation de l'angle d'extinction et de l'intensité de la biréfringence en fonction du gradient de vitesse. $c = 1{,}26\%$; $p_H = 7$; $T = 22°$ C; $t = 50$ min. – 1) Courbe expérimentale. 2) Courbe théorique: cas des particules rigides

On peut compliquer le schema en tenant compte des interactions entre les particules. En effet, puisqu'une structure s'ébauche au sein de la solution, les particules ne peuvent pas être considérées comme indépendantes les unes des autres et il y a lieu d'envisager leur énergie d'interaction. L'un de nous a montré (14) que cela revenait simplement à modifier les constantes de diffusion de rotation des particules. La solution se comporte donc encore comme un système de particules polydispersées et les conclusions précédentes relatives aux variations de $\Delta(g)$ demeurent valables.

Puisqu'on a épuisé sans succès les divers comportements des systèmes contenant des particules rigides, il y a lieu d'envisager une origine différente de la biréfringence observée.

c) Cas d'un liquide à biréfringence dynamique

On sait que certains liquides présentent une biréfringence d'écoulement caractérisée par une valeur de l'angle χ constante et voisine de 45° et dont l'intensité est proportionnelle au gradient de vitesse (15, 16). Certes, une telle biréfringence dynamique ne peut à elle seule expliquer les résultats relatifs aux solutions de gélatine, mais on peut se demander si ces solutions ne présentent pas simultanément une biréfringence de ce type et une due à l'orientation de particules rigides.

On peut exclure la possibilité d'une telle superposition en remarquant que l'effet de biréfringence dynamique est équivalent à la présence dans la solution de particules de grande constante de diffusion de rotation: un tel système se comporterait donc comme un système polydispersé de particules rigides et est par suite à rejeter.

d) Cas de particules déformables

Puisqu'aucune des théories précédentes ne permet d'expliquer les variations de $\Delta(g)$, il faut modifier les hypothèses de base. Ainsi, au lieu de supposer les particules rigides, on peut admettre, par analogie avec les propriétés du gel, qu'on est en présence d'agrégats facilement déformables.

Ces agrégats, dans la solution au repos, auraient une symétrie à peu près sphérique, étant donnée la faible anisotropie de la solution aux petits gradients de vitesse. L'établissement d'un gradient de vitesse dans la solution provoque la déformation de ces agrégats qui deviennent anisotropes et s'orientent dans le champ. Si, pour un gradient donné, le système se comporte encore comme un système polydispersé de particules rigides, il diffère des systèmes précédemment examinés en ce que la polydispersion apparente est désormais fonction du gradient de vitesse. Dans ce cas, on conçoit que rien ne s'oppose à ce que les variations $d\Delta$ soient plus grandes que $\frac{\Delta}{g} dg$ et qu'ainsi la courbe $\Delta(g)$ puisse présenter une allure différente, pour certains domaines de gradient, de celle relative aux particules rigides.

S'il existe une saturation de la déformation lorsque g croît, on comprend que les variations des déformations soient plus importantes pour les faibles gradients que pour les gradients élevés, ce qui expliquerait l'accroissement rapide de Δ dans la région de faibles gradients tandis que pour des gradients suffisamment élevés le système se comporterait comme un système polydispersé de particules rigides.

Il reste à voir si, dans l'hypothèse de particules déformables, il est nécessaire de supposer, pour rendre compte des propriétés

dynamooptiques des solutions de gélatine en cours d'évolution, que ces solutions contiennent des particules de deux types très différents. On peut rapprocher le comportement de ce système de celui de certaines solutions de macromolécules aux grands gradients de vitesse. Cerf (17) pense que la constance de χ est dûe à la superposition de deux effets, un effet de forme et un effet d'écoulement intérieur: certaines grosses molécules se déforment et s'orientent presque complètement suivant la direction d'écoulement de la solution; de plus, le cisaillement correspondant provoque un écoulement à l'intérieur de la macromolécule et il y a apparition d'une biréfringence dynamique dont les lignes principales sont orientées à 45° de la direction d'écoulement du système. On pourrait par suite rendre compte, du moins approximativement, du comportement des solutions de gélatine, en n'envisageant qu'un seul type de particules déformables. Toutefois, il est à remarquer que dans le cas de solutions de gélatine, on observe la quasi-constance de l'angle χ dès les faibles gradients. Or, même dans le cas d'un système polydispersé de particules déformables, l'allongement des particules ne pouvant qu'augmenter avec le gradient de vitesse, et leur orientation ne pouvant qu'être partielle pour de faibles gradients, ou doit s'attendre à une variation relativement rapide de χ avec g. La solution de gélatine en cours d'évolution ne peut donc pas être représentée par un tel système.

On est ainsi amené à l'idée que l'origine de la biréfringence d'écoulement observée n'est pas la molécule de gélatine mais la structure même dans laquelle celle-ci se trouve engagée, l'édification de cette structure représentant la transformation sol-gel. On est ainsi conduit, pour expliquer la constance de l'angle χ, non plus à superposer les effets précédemment décrits, mais à concevoir la valeur de χ comme représentant l'état d'avancement de l'organisation des particules de gélatine au sein de la solution et, par suite, à développer une conception nouvelle de la biréfringence d'écoulement des systèmes organisés.

B. Hypothèse de la perturbation d'une structure

Désormais, nous n'envisagerons plus de particules indépendantes et nous caractériserons la solution uniquement par le nombre de liaisons N (entre particules de gélatine) qu'elle contient par unité de volume à un instant donné. La transformation sol-gel reflète l'augmentation du nombre de ces liaisons au cours du temps. Nous examinerons successivement les deux phases de cette transformation.

a) Première phase de la transformation sol-gel

On postule que l'écoulement nécessite la rupture de la continuité de la structure existant dans la solution. Cette structure ne se trouve maintenue qu'à l'intérieur d'un certain nombre d'éléments de volume. Au contraire, sur les surfaces séparant ceux-ci les uns des autres, les liaisons se brisent et se reforment continuellement. Il en résulte que ce ne sont pas toutes les liaisons qui participent à l'écoulement à un instant donné, mais seulement une certaine fraction du nombre total des liaisons existant immédiatement avant l'écoulement. On supposera cette fraction petite, de manière que la structure ne soit pas sensiblement perturbée par l'écoulement. (En effet, dans la première phase de la transformation sol-gel, les mesures de χ et Δ pour une valeur donnée de g ne dépendent pas de la façon dont on arrive à cette valeur de g).

D'autre part, l'écoulement impose au système des tensions internes proportionnelles à g. Pour que ces tensions atteignent une valeur stationnaire, il suffit qu'un découpage en éléments de volume suffisamment petits se soit produit au sein de la solution. Ce découpage limite n'intéresse qu'une fraction β des liaisons. Ces liaisons ont une énergie de formations W. Celles qui sont sollicitées à se rompre sont déformées par les forces de tension. En admettant, en première approximation, que les déformations de ces liaisons suivent la loi de Hooke, l'énergie de déformation est proportionnelle à g^2, soit ag^2. Le nombre des liaisons sollicitées et participant à l'écoulement est proportionnel à

$$e^{-\frac{W-ag^2}{kT}}.$$

Mais, parmi les liaisons sollicitées par l'écoulement, il s'en brise spontanément un certain nombre proportionnel à

$$e^{-\frac{W}{kT}}.$$

Par suite, la fraction α des liaisons participant réellement à l'écoulement sous l'unique action des forces de cisaillement est donnée par

$$\alpha = \beta \frac{e^{-\frac{W-ag^2}{kT}} - e^{-\frac{W}{kT}}}{e^{-\frac{W-ag^2}{kT}}}.$$

Lorsque le régime stationnaire est établi, le nombre de liaisons qui se brisent est égal au nombre de liaisons qui se reforment. Le nombre de liaisons qui se brisent dépend à la fois du nombre de liaisons non brisées mais participant à l'écoulement et de la valeur du gradient de vitesse; chacun de ces deux paramètres considéré isolément est en relation de proportionnalité avec le nombre de liaisons qui se brisent. D'autre part, on admet que le nombre de liaisons se recombinant est proportionnel au nombre de liaisons brisées participant à l'écoulement.

Introduisons les notations suivantes:

$N(t)$ = nombre de liaisons existant à l'instant t en absence d'écoulement.

n_1 = nombre de liaisons participant à l'écoulement.

n_2 = nombre de liaisons non brisées participant à l'écoulement.

n_3 = nombre de liaisons qui se brisent pour permettre l'écoulement.

Loursque le régime stationnaire de l'écoulement est établi, on a:

$$k_1 (n_1 - n_2) = k_2 g n_2 = n_3 \qquad [1]$$

k_1 caractérise la vitesse de recombinaison et k_2 la vitesse de destruction. On peut écrire:

$$n_3 = \frac{k_1 k_2 g n_1}{k_2 g + k_1}. \qquad [2]$$

En faisant l'hypothèse que l'intensité de la biréfringence observée est reliée directement au nombre n_4 de liaisons qui se brisent uniquement sous l'action du gradient de vitesse, on a $\Delta = K n_4$. Le nombre n_4 s'obtient en substituant $\alpha N(t)$ à n_1 dans [2], d'où

$$\Delta = \frac{K k_1 k_2 \alpha N(t)}{k_2 g + k_1} g = \frac{K k_1 k_2 g N(t) \beta}{k_2 g + k_1} \cdot \frac{e^{-\frac{W - a g^2}{kT}} - e^{-\frac{W}{kT}}}{e^{-\frac{W - a g^2}{kT}}}.$$

Les variations de Δ avec g sont les suivantes:

1° – pour $0 < g < \sqrt{\frac{W}{a}}$, Δ croît lentement avec g.

2° – pour $g \simeq \sqrt{\frac{W}{a}}$, Δ croît rapidement avec g.

3° – pour $g > \sqrt{\frac{W}{a}}$, $\Delta \simeq \frac{K k_1 k_2 g \beta N(t)}{k_2 g + k_1}$.

4° – pour g suffisamment grand,

$$\Delta \simeq K k_1 \beta N(t).$$

L'allure des variations est représentée sur la figure 2 et est en accord très satisfaisant avec les résultats expérimentaux.

Voyons maintenant comment on peut se représenter le comportement optique du système. Relier l'intensité de la biréfringence au nombre de liaisons qui se brisent revient à relier cette intensité aux efforts se produisant dans la solution en écoulement. On

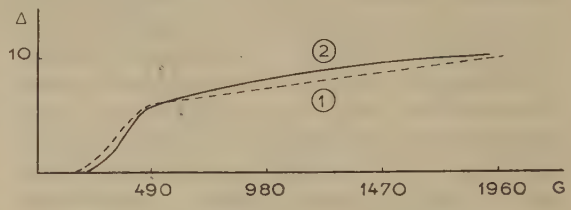


Fig. 2. Variation de l'intensité de la biréfringence en fonction du gradient de vitesse. $c = 1{,}26\%$; $p_H = 7$; $T = 22°$ C; $t = 50$ min. 1) Courbe experimentale. 2) Courbe théorique: cas de la rupture de liaisons

comprend, d'autre part, que l'angle χ demeure invariant lorsque g varie, si l'on relie sa valeur à l'orientation moyenne des liaisons sollicitées à se rompre. Cette orientation ne dépend pas du gradient de vitesse; seul augmente avec g le nombre des liaisons qui se brisent.

L'orientation des liaisons dépend du degré de structure des éléments de volume auxquels elles appartiennent et de la déformabilité de ceux-ci. Ils sont d'autant moins déformables que la densité des liaisons qu'ils contiennent est plus grande. Si les éléments de volume étaient indéformables, les liaisons existant dans les plans de cisaillement (ceux-ci étant en première approximation parallèles à la direction d'écoulement) auraient une direction moyenne perpendiculaire à la direction d'écoulement, il y correspondrait un angle d'extinction nul. Par contre, si les éléments de volume sont déformables les liaisons, avant de se rompre, prennent une position inclinée par rapport au plan de cisaillement, et d'autant plus inclinée par rapport au plan de cisaillement, et d'autant plus inclinée que la déformabilité est plus grande. L'angle d'extinction correspondant augmente donc d'autant plus que la densité des liaisons est plus faible.

Le processus d'écoulement envisagé permet aussi de comprendre les variations de viscosité η en fonction du gradient de vitesse. Considérons un volume de solution compris entre deux plans parallèles distants de 1 cm et se déplaçant l'un par rapport à l'autre à la vitesse v. Chaque unité de surface de ces plans en contact avec la solution est soumise à une force F et l'énergie dispensée par unité de volume et par seconde pour main-

tenir l'état de mouvement du liquide est Fv. En tenant compte de la perte d'énergie due à la viscosité η_0 du solvant et de celle provenant de la rupture des liaisons, on trouve entre Fv et n_4 une relation de la forme

$$Fv = An_4 + \eta_0 gv.$$

Or $F = \eta g$ et $v = g$, d'où

$$\eta - \eta_0 = \frac{N(t)}{g} \cdot \frac{Ak_2k_1\beta}{k_2g + k_1} \cdot e^{\frac{W - ag^2}{kT}} - e^{\frac{W}{kT}} \Big/ e^{\frac{W - ag^2}{kT}}.$$

Les variations de $\eta - \eta_0$ sont représentées par la figure 3.

En conclusion, il y a correlation entre les allures des courbes $\Delta(g)$ et $\eta(g)$. Pour les gradients élevés, les solutions présentent un régime d'écoulement non newtonien. Des

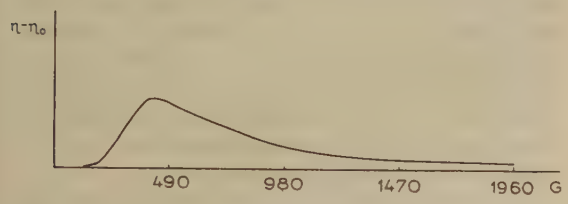


Fig. 3. Variation du coefficient de viscosité avec le gradient de vitesse. (Courbe théorique déduite des variations de Δ avec g)

mesures faites sur des sols de gélatine par Pichot (18) confirment la décroissance du coefficient de viscosité lorsque le gradient augmente. On ne possède pas encore de mesures permettant de vérifier les variations du coefficient de viscosité aux faibles gradients.

b) Deuxième phase de la transformation sol-gel

Dans l'introduction on a fait remarquer que les systèmes étudiés présentent de la rigidité dans la seconde phase de la transformation. Le laminage d'un tel système entraine la destruction d'une partie de sa structure, ce que prouvent les mesures de biréfringence: les valeurs de χ et de Δ varient au cours de la mesure, et, lorsqu'elles se stabilisent, ces valeurs sont différentes suivant que le gradient est atteint par valeurs supérieures ou par valeurs inférieures. Il ne peut être question d'appliquer à cette seconde phase de la transformation la théorie des systèmes polydispersés car les hypothèses qui sont à la base de cette théorie apparaissent manifestement en contradiction avec les propriétés des solutions de gélatine dans leur deuxième phase d'évolution. Par contre, rien ne s'oppose à ce que le modèle d'écoulement proposé pour la première phase subsiste au cours de la seconde, à quelques détails près.

Le comportement du système est caractérisé par la constance de l'angle χ pour les mesures effectuées à gradient de vitesse croissant et par le fait que cette constance ne subsiste pas lorsque les mesures sont effectuées à gradient décroissant: χ augmente lorsque g décroît, et cette augmentation est d'autant plus accentuée que le gradient précédant immédiatement celui auquel est effectué la mesure est plus élevé. Cette non-réversibilité des courbes $\chi(g)$ est l'indice d'une modification de la structure du système étudié. Ainsi, puisque la structure n'est plus conservée lorsque la solution s'écoule, on ne peut plus relier la constance de χ à une propriété du système au repos; il faut y voir au contraire une propriété du système sous contrainte, c'est-à-dire soumis à une action tendant à en détruire la structure.

On a envisagé dans la première phase un écoulement s'opérant par la rupture d'une certaine fraction des liaisons existant au sein de la solution, ces ruptures ayant lieu à la surface de séparation d'éléments de volume à l'intérieur desquels la structure primitive du système est conservée. Lorsque le nombre des liaisons dans le système croît, le nombre des liaisons brisées croît proportionnellement. En supposant que le nombre des éléments de volume reste constant, ceux-ci subissent des forces de cisaillement de plus en plus grandes, et il arrive un moment où la structure de certains d'entre eux est complètement détruite. Il apparaît ainsi dans la solution des volumes entièrement fluides où toute structure primitive a disparu. A cette disparition de la structure dans certains éléments de volume correspond une réduction des efforts auxquels sont soumis les éléments restants, ce qui leur permet de conserver une structure; mais ils sont toutefois dans un état de déformation limite, c'est-à-dire qui ne peut plus augmenter avec g et donc tel que tout accroissement de gradient de vitesse provoque la destruction d'un certain nombre d'entre eux. On peut aisément admettre que c'est à cet état de déformation limite constante qu'est due la constance de l'angle χ pour les valeurs croissantes du gradient de vitesse. On comprend également que si l'on revient à des valeurs plus faibles du gradient, le cisaillement diminuant, la déformation de chaque élément de volume devient moins importante et, par suite, les valeurs de l'angle χ augmentent. Il est à noter que ceci implique que lorsque g décroît le nombre

d'éléments de volume structurés n'augmente pas immédiatement, ce qui prouve que la reconstitution des liaisons brisées ne s'effectue que lentement.

En conclusion, si on se reporte aux notations du paragraphe précédent, on peut dire que la fraction β des liaisons intéressées par l'écoulement est devenue une fonction croissante du gradient et peut atteindre une valeur suffisante pour que soit notablement perturbée la structure du système. Remarquons que les liaisons brisées pourraient aussi être classées en deux catégories: les unes étant de même nature que dans la première phase et en relation avec l'intensité de la biréfringence, les autres étant des liaisons à faible vitesse de reconstitution et assurant la conservation de la structure.

L'allure des courbes $\Delta(g)$, caractérisée par une croissance très rapide dès les faibles gradients, laisse penser que les forces de tension sollicitant chaque liaison sont une fonction croissante du nombre de liaisons existant à l'intérieur du système. En effet, la valeur du coefficient a augmentant, les valeurs de g pour lesquelles la croissance de Δ est faible se trouvent rejetées vers les très petits gradients.

III – Cinétique de la transformation sol-gel

Jusqu'à présent, nous avons étudié l'état de la solution de gélatine à un instant donné de chacune des phases de la transformation sol-gel. Il reste à chercher une représentation de son évolution au cours du temps. Rappelons que le fait expérimental caractéristique est, pour un même gradient de vitesse suffisamment élevé, la croissance linéaire avec le temps de l'intensité de la biréfringence.

A. Hypothèse d'une cinétique d'agrégation-dissociation

De même qu'on a d'abord tenté de représenter la solution de gélatine par un système de particules polydispersées, on peut essayer d'en décrire la première phase d'évolution à l'aide d'une cinétique calquée sur la cinétique de polymérisation développée par Blatz et Tobolsky (19).

Ce calcul permet d'obtenir, en fonction du temps, la distribution des agrégats en fonction du nombre de molécules dont ils sont constitués. Si n_0 est le nombre de particules de gélatine supposées initialement toutes libres, le nombre d'agrégats contenant q particules constitutives au bout du temps t est donné par

$$n_q = n_0 f^{q-1}(1-f)^2$$

avec

$$f = \frac{1}{A + (A^2-1)^{\frac{1}{2}} \coth \frac{n_0 A t}{2}(A^2-1)^{\frac{1}{2}}},$$

$$\text{où } A = 1 + \frac{B}{n_0 A};$$

A et B sont liés respectivement aux vitesses d'agrégation et de dissociation des particules.

Pour contrôler la validité de cette cinétique dans le cas de la gélatine, nous avons pris pour n_0 le nombre de particules de gélatine présentes initialement dans la solution sous forme d'agrégats globulaires contenant en moyenne une quinzaine de molécules de gélatine et de 150 Å environ de diamètre ainsi qu'on l'observe au microscope électronique (7). En choisissant différentes valeurs de f, on peut calculer les n_q ainsi que les constantes de diffusion de rotation des particules correspondantes, en supposant par exemple que l'agrégation est linéaire. On peut ensuite évaluer la contribution de chacun de ces agrégats à la biréfringence d'écoulement pour deux gradients, ce qui permet de calculer les valeurs correspondantes de χ et de Δ.

On peut résumer ainsi les résultats obtenus par cette méthode: la distribution des tailles est très étalée, les particules les plus nombreuses étant toujours les plus petites, et la distribution des importances optiques des diverses particules peut être représentée par une courbe en cloche. Or, un système de particules avec une telle distribution se comporte à peu près comme un système monodispersé en ce qui concerne la biréfringence d'écoulement et présente en général de grandes variations de l'angle d'extinction en fonction du gradient de vitesse, alors que les variations observées pour χ sont nulles.

Ainsi, il n'est pas possible d'interpréter l'évolution des solutions de gélatine uniquement à l'aide d'un processus d'association en agrégats discrets de particules initialement indépendantes. Il fallait d'ailleurs s'y attendre puisque, ainsi que nous l'avons montré dans la première partie de ce travail, les propriétés de la solution à un instant donné ne sont pas toutes compatibles avec la représentation de la solution par un système de particules polydispersées. Il semble donc préférable de revenir au modèle d'organisation structurale qui a permis de rendre compte des propriétés rhéooptiques à un instant donné.

B. Hypothèse de formation et d'organisation de liaisons

Considérons le système en évolution comme contenant un très grand nombre de parti-

cules pouvant donner naissance à des liaisons et admettons que le nombre des liaisons formées à chaque instant est toujours petit devant le nombre total possible de liaisons. En supposant la formation d'une liaison indépendante des liaisons pré-existantes, on conçoît que le nombre des liaisons formées soit proportionnel à la durée de l'évolution, ce qui permet de poser $N(t) = \lambda t$. L'intensité de la biréfringence devient alors

$$\Delta = \frac{K k_1 k_2 \alpha \lambda g t}{k_1 + k_2 g} = A \lambda t.$$

Δ est fonction linéaire du temps si les divers coefficients de l'équation en sont indépendants, ce que l'on admettra, tout au moins à partir d'un certain gradient de vitesse.

Il est intéressant de rappeler que le point anguleux présenté par la variation de χ en fonction du temps se produit plus tôt que celui présenté par Δ. Ceci prouve que la biréfringence n'est pas en relation directe avec la structure existant dans le système mais avec un phénomène qui subsiste même lorsque la structure est partiellement détruite. Aussi est-on conduit, ainsi que nous l'avons fait dans la première partie, à rattacher l'origine de la biréfringence à la rupture des liaisons.

Recherchons la signification des deux stades successifs observés dans la transformation sol-gel, en tentant de justifier l'allure des courbes $\chi(t)_g$ et $\Delta(t)_g$. Notons tout d'abord que la durée de la première phase dépend du gradient de vitesse; elle est d'autant plus longue que le gradient est moins élevé. On peut par suite relier le changement d'allure de l'évolution à un certain antagonisme entre le développement de la structure et les perturbations mécaniques, l'effet de ces dernières devenant brusquement important dans la seconde phase de l'évolution.

La décroissance de $\chi(t)_g$ au cours de la première phase se comprend aisément; elle correspond en effet à l'accroissement du nombre des liaisons dans le système ce qui restreint la déformabilité des divers éléments de volume de la solution. La constance de $\chi(t)_g$ pendant la seconde phase de la transformation traduit la déformabilité limite des éléments de volume. La croissance linéaire de $\Delta(t)_g$ pour un gradient suffisant est relié à la vitesse de formation des liaisons, celle-ci étant constante tant que le système ne subit pas de perturbation profonde. Par contre, on conçoît que, pour un gradient de vitesse donné, les perturbations dues à l'écoulement ne permettent pas de dépasser un certain degré de développement de la structure et que, par suite, $\Delta(t)_g$ devient à peu près constant.

On a vu que l'hypothèse selon laquelle les liaisons s'effectuent indépendamment les unes des autres permet de définir la vitesse de formation λ des liaisons qui est proportionnelle à $\frac{\Delta}{t}$. On peut admettre que les liaisons s'établissent au cours du choc des particules entre elles. Alors que dans les phénomènes d'agrégation ordinaire, par suite des répulsions entre les particules, tous les chocs ne sont pas efficaces et qu'on est conduit à envisager une énergie d'activation, dans le cas de la gélification spontanée on est amené à introduire une énergie d'attraction ΔE entre les particules. La transformation apparaît comme le résultat de la concurrence entre cette énergie d'attraction et l'énergie d'agitation thermique, et l'on peut poser

$$\lambda = B e^{\frac{|\Delta E|}{kT}}.$$

Les variations de la vitesse de formation des liaisons s'interprètent dès lors par une modification de l'énergie d'attraction entre les particules.

C. Action de différents paramètres sur la vitesse de transformation

a) Influence de la concentration

Si les liaisons s'établissent au cours de chocs entre les particules, leur fréquence, indépendamment de toute autre cause, croît comme le carré de la concentration c. On tient compte de ce fait en posant $B = bc^2$, b étant un coefficient numérique, d'où

$$\lambda = bc^2 e^{\frac{|\Delta E|}{kT}}.$$

Les résultats expérimentaux montrent que les vitesses de formation des liaisons (c'est-à-dire $\frac{\Delta}{t}$) varient à peu près comme la quatrième puissance de la concentration, tous les autres paramètres ayant des valeurs constantes. Il en résulte que ΔE est fonction de c. Si on pose $\lambda = \gamma c^4$, il vient

$$\Delta E = \ln \frac{\gamma c^2}{b} + kT,$$

$$\text{d'où } \lambda = bc^2 e^{\frac{w + \operatorname{Log} c^2}{kT}}, \quad \text{avec } w = \ln \frac{\gamma}{b} + kT.$$

b) Influence de la température

La formule précédente laisse prévoir qu'une élévation de température diminue la vitesse de transformation. Les résultats ex-

périmentaux confirment l'exactitude de la relation linéaire entre log λ et $\frac{1}{T}$, ainsi que le montre la figure 4. Le fait que la vitesse de la transformation devient négligeable pour une température de l'ordre de 30° C prouve que l'énergie d'attraction est faible et du même ordre de grandeur que celle d'agitation brownienne à température ordinaire.

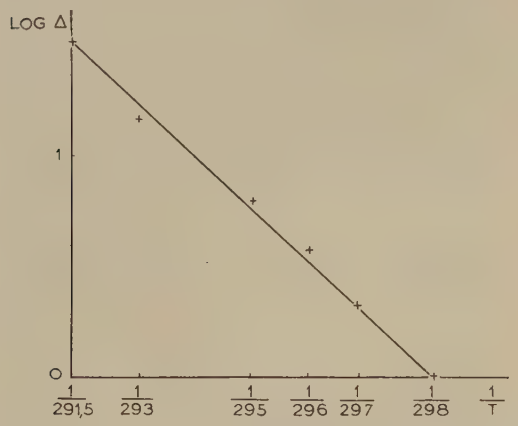


Fig. 4. Variation de log Δ en fonction de $\frac{1}{T}$. $c=1{,}26\%$; $p_H = 7$; $t = 20$ min; $g = 1750$ sec^{-1}

c) Interprétation de l'action du p_H

Dans une solution de p_H différent de celui du point isoélectrique de la gélatine, les particules portent toutes une charge électrique de même signe, ce qui a pour effet de diminuer l'énergie d'attraction entre les particules et, par conséquent, de ralentir la vitesse de formation des liaisons.

d) Interprétation de l'action des sels

On peut classer l'action des sels suivant le pouvoir qu'ils ont de modifier l'énergie d'attraction entre les particules.

Il est à remarquer que les concentrations nécessaires pour obtenir des modifications appréciables de la vitesse de formation des liaisons sont de l'ordre de $\frac{M}{10}$. Ceci incite à penser que les interactions entre particules ne sont qu'en faible part de nature électrostatique. D'ailleurs, le fait que λ diminue au lieu d'augmenter en présence de sels indique que ceux-ci n'interviennent pas dans la gélification par leur action sur les couches ioniques diffuses. Il semble donc bien que les sels agissent sur l'énergie d'attraction entre les particules de gélatine en modifiant les possibilités d'interaction à courte distance (forces de van der Waals, liaisons hydrogène), et aussi sans doute, en changeant les propriétés du solvant.

Avec des sels comme l'alun de chrome, des liaisons d'un genre nouveau s'établissent puisqu'il y a un changement complet des propriétés du gel. On a vraisemblablement affaire à une réaction chimique entre la protéine et le sel de chrome. Nous n'étudierons pas ici ce problème.

e) Interprétation de l'action de l'urée

L'urée provoque un ralentissement de la vitesse de formation des liaisons, mais il est nécessaire d'employer des concentrations importantes pour obtenir un effet notable, aussi est-il difficile de savoir si l'on doit attribuer les modifications de l'énergie d'attraction à une altération des propriétés du solvant ou de celles des particules de gélatine.

Appendice

Forme de la courbe $\Delta(g)$ pour un système polydispersé de particules rigides.

Dans le cas d'une solution contenant des particules ellipsoïdales de différentes tailles et soumise à un gradient de vitesse g, la connaissance de l'angle d'extinction χ_i et de l'intensité de la biréfringence δ_i des particules de type i si elles étaient seules dans la solution permet de calculer (13) l'intensité totale Δ de la biréfringence de la solution par la relation

$$\Delta^2 = \left[\sum_i \delta_i \cos 2\chi_i\right]^2 + \left[\sum_i \delta_i \sin 2\chi_i\right]^2.$$

Nous nous limiterons au cas où $\delta_i > 0$ et par conséquent $\Delta > 0$ également. La relation précédente peut s'écrire

$$\Delta^2 = \sum_i \delta_i^2 + 2\sum_{i>j} \delta_i \delta_j \cos 2(\chi_i - \chi_j). \qquad [1]$$

Nous allons montrer que la variation de Δ avec g est telle que

$$\frac{d\Delta}{dg} \leqq \frac{\Delta}{g}.$$

En dérivant [1] il vient:

$$\Delta \cdot \frac{d\Delta}{dg} = \sum_i \delta_i \frac{d\delta_i}{dg} + \sum_{i>j}\left(\delta_i \frac{d\delta_j}{dg} + \delta_j \frac{d\delta_i}{dg}\right) \cos 2(\chi_i - \chi_j) + 2\delta_i \delta_j \sin 2(\chi_i - \chi_j)\left(\frac{d\chi_j}{dg} - \frac{d\chi_i}{dg}\right). \qquad [2]$$

Montrer que $\frac{d\Delta}{dg} < \frac{\Delta}{g}$ revient à montrer que

$$\frac{\Delta^2}{g} - \Delta \frac{d\Delta}{dg} > 0.$$

Après multiplication par g, cette inégalité s'écrit:

$$\sum_i \delta_i^2 \left(1 - \frac{g}{\delta_i}\frac{d\delta_i}{dg}\right) + \sum_{i>j} \delta_i \delta_j \left[\left(2 - \frac{g}{\delta_i}\frac{d\delta_i}{dg} - \frac{g}{\delta_j}\frac{d\delta_j}{dg}\right)\cos 2(\chi_i - \chi_j) + 2\sin 2(\chi_i - \chi_j)\left(g\frac{d\chi_j}{dg} - g\frac{d\chi_i}{dg}\right)\right] \geqq 0. \quad [3]$$

[3] est nécessairement vérifié si chacun des termes est $\geqq 0$. Il suffit donc de vérifier:

$$1 - \frac{g}{\delta_i}\frac{d\delta_i}{dg} > 0 \quad [4]$$

$$\left[2 - \frac{g}{\delta_i}\frac{d\delta_i}{dg} - \frac{g}{\delta_j}\frac{d\delta_j}{dg}\right]\cos 2(\chi_i - \chi_j) > 2g\left(\frac{d\chi_j}{dg} - \frac{d\chi_i}{dg}\right)\sin 2(\chi_i - \chi_j). \quad [5]$$

1) – L'inégalite [4] est facilement vérifiée. En effet:

$$\delta_i = e_i \frac{2\pi}{n}(G_1 - G_2)\, Y(\sigma_i, p_i), \quad \text{avec} \quad \sigma_i = \frac{g}{D_i}.$$

$$\frac{d\delta_i}{dg} = \frac{d\delta_i}{d\sigma_i}\frac{d\sigma_i}{dg}; \quad \text{or} \quad \frac{d\sigma_i}{dg} = \frac{1}{D_i} = \frac{\sigma_i}{g} \quad \text{et}$$

$$\frac{d\delta_i}{d\sigma_i} = e_i \frac{2\pi}{n}(G_1 - G_2)\frac{dY_i}{d\sigma_i} = \frac{\delta_i}{Y_i}\frac{dY_i}{d\sigma_i}.$$

D'ou

$$\frac{g}{\delta_i}\frac{d\delta_i}{\delta g} = \frac{\sigma_i}{Y_i}\frac{dY_i}{d\sigma_i}. \quad [6]$$

[6] est une fonction de p_i possédant une borne supérieure M_i lorsque p_i varie de 1 à ∞. [4] est vérifié si $1 - M_i \geqq 0$ puisque

$$1 - \frac{\sigma_i}{Y_i}\frac{dY_i}{d\sigma_i} \geqq 1 - M_i.$$

Les valeurs de M_i ont été calculées à partir des valeurs de $Y(\sigma, p)$ (12) et sont représentées sur la figure 5. Il est manifeste que [4] est vérifiée.

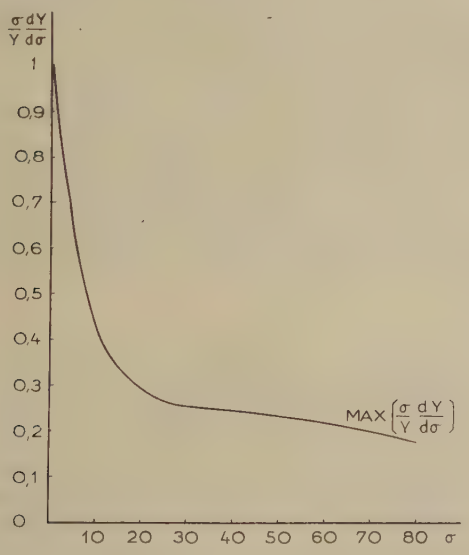


Fig. 5. Variation en fonction de σ_i de $M_i = \max.\left(\frac{\sigma_i}{Y_i}\frac{dY_i}{\sigma_i}\right)$

2) – La vérification de [5] est moins facile. Le premier membre en est > 0 puisque [4] est vérifiée et que les χ_i sont tels que $\chi_i - \chi_j \leqq 45°$. Ainsi [5] est certainement vérifiée dès que le second membre est < 0; mais, comme il peut prendre également des valeurs > 0, il faut rechercher une majoration du second membre et une minoration du premier qui conserve le sens de l'inégalité.

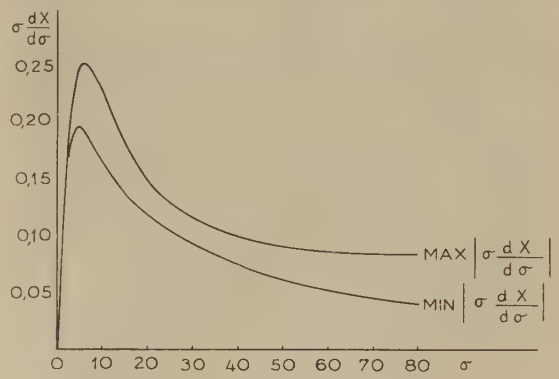


Fig. 6. Variation en fonction de σ_i de $\max.\left(\sigma_i \frac{d\chi_i}{d\sigma_i}\right)$ et $\min.\left(\sigma_i \frac{d\chi_i}{d\sigma_i}\right)$

On construit pour cela, à partir des valeurs de $\chi(\sigma, p)$ (12) les courbes $N_i(\sigma_i)$ et $n_i(\sigma_i)$ représentant le maximum et le minimum de la fonction $g\frac{d\chi_i}{dg}$ qui peut s'écrire $\sigma_i \frac{d\chi_i}{\delta\sigma_i}$ (fig. 6). Lorsque p_i varie de 1 à ∞, cette fonction de p_i est bornée supérieurement par $N_i(\sigma_i)$ et inférieurement par $n_i(\sigma_i)$. [5] est donc vérifiée si

$$[(1 - M_i) + (1 - M_j)]\min.\cos 2(\chi_i - \chi_j) \geqq 2 \max.\sin 2(\chi_i - \chi_j)\max.(N_i - n_j), \quad [7]$$

max. $(N_i - n_j)$ représentant la plus grande des deux différences $N_i - n_j$ ou $N_j - n_i$.

On peut montrer, au prix d'un calcul numérique trop long pour être reproduit ici, que [7] est vérifiée dans les cas suivants:

a) $\sigma_i \geqq 4$, $\sigma_j \geqq 4$, c'est-à-dire χ_i et χ_j compris entre 0° et 29° 25.

b) $\sigma_i \leqq 4$, $\sigma_j \leqq 80$, c'est-à-dire χ_i compris entre 45° et 28° 16 et χ_j compris entre 45° et 2° 14.

c) $2 \leqq \sigma_i \leqq 4$, $\sigma_j \geqq 80$, c'est-à-dire χ_i compris entre 35° 99 et 28° 16, $\chi_i < 2°\,14$.

Pour vérifier [7] dans le cas $\sigma_i \leqq 2$, $\sigma_j \geqq 80$ ($45° \geqq \chi_i \geqq 35°\,99$ et $\chi_j \leqq 2°\,14$), il faudrait une majoration beaucoup plus fine, et pour cela, connaître une relation entre M_j et n_j. En absence d'une telle relation, on

peut simplement démontrer [5] dans le cas limite où σ_j est très grand. Pour celà, on fait les remarques suivantes:

On a $1 - M_i > 0$, $\chi_j = 0$, $\frac{d\chi_j}{d\sigma_j}\ \sigma_j < 0$, $1 - M_j = 0$.

En posant $\chi_i = \frac{\pi}{4} - \frac{d\chi_i}{d\sigma_i}\sigma_i$, il vient

$$\cos 2\chi_i = \cos\left(\frac{\pi}{2} - 2\frac{d\chi_i}{d\sigma_i}\sigma_i\right) = \sin\frac{2d\chi_i}{d\sigma_i}\sigma_i,$$

$$\sin 2\chi_i = \cos\frac{2d\chi_i}{d\sigma_i}\sigma_i.$$

Comme $2\frac{d\chi_i}{d\sigma_i}\sigma_i$ est petit, $\cos 2\chi_i \simeq 2\frac{d\chi_i}{d\sigma_i}\sigma_i - \frac{4}{3}\left(\frac{d\chi_i}{d\sigma_i}\right)^3\sigma_i^3$ et $\sin 2\chi_i \simeq 1 - 2\left(\frac{d\chi_i}{d\sigma_i}\right)^2\sigma_i^2$. [5] devient alors

$$\frac{d\chi_i}{d\sigma_i}\sigma_i - \frac{2}{3}\left(\frac{d\chi_i}{d\sigma_i}\right)^3\sigma_i^3 \geqq -\left[1 - 2\left(\frac{d\chi_i}{d\sigma_i}\right)^2\sigma_i^2\right]\frac{d\chi_i}{d\sigma_i}\sigma_i,$$

c'est-à-dire

$$-\left(\frac{d\chi_i}{d\sigma_i}\right)^3\sigma_i^3 \geqq 3\left(\frac{d\chi_i}{d\sigma_i}\right)^3\sigma_i^3$$

qui est vérifié puisque $\frac{d\chi_i}{d\sigma_i} < 0$.

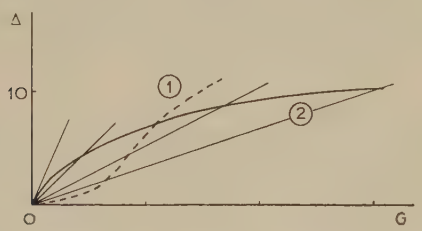


Fig. 7. Variation de Δ avec le gradient de vitesse. 1) Courbe ne pouvant pas être interprétée à partir de particules rigides. 2) Courbe correspondant à un système de particules rigides

En résumé, on a donné une vérification rigoureuse de $\frac{d\Delta}{dg} \leqq \frac{\Delta}{g}$ pour toute valeurs de σ_i et σ_j sauf lorsqu'on a simultanément $\sigma_i \leqq 2$ et $\sigma_j \geqq 80$, et comme cette relation est vérifiée pour σ_j très grand, il est pratiquement certain qu'elle l'est constamment.

En conclusion, si pour un système polydispersé de particules rigides on représente Δ en fonction de g, la portion de courbe correspondant aux gradients inférieurs à g est toujours située au dessus de la droite joignant le point (Δ, g) à l'origine (fig. 7).

Résumé

L'analyse des résultats de l'étude expérimentale de la transformation sol-gel des solutions de gélatine au moyen de mesures de biréfringence d'écoulement montre l'impossibilité de représenter ces solutions à l'aide d'un système de particules indépendantes polydispersées.

On propose un mécanisme d'écoulement tenant compte de l'ébauche d'une structure au sein des solutions de gélatine. L'écoulement nécessite la rupture de certaines liaisons. L'angle d'extinction est relié à l'orientation moyenne des liaisons sollicitées à se rompre tandis que l'intensité de la biréfringence dépend du nombre de liaisons qui se brisent. On interprète sur la même base les variations du coefficient de viscosité.

Après avoir montré qu'une cinétique d'association-dissociation analogue à celle qui intervient dans les polymérisations conduit à des variations inacceptables de l'angle d'extinction, on introduit une vitesse de transformation dépendant d'une énergie d'attraction entre les particules qui s'oppose à leur agitation thermique.

La cinétique de la transformation est très simple dans la première phase de l'évolution: le nombre de liaisons formées est proportionnel au temps. Dans la seconde phase apparait une perturbation importante de la structure sous l'effet de l'écoulement.

Les paramètres autres que la température qui agissent sur la vitesse de transformation sol-gel le font en modifiant l'énergie d'attraction interparticulaire.

Zusammenfassung

Die Analyse der Ergebnisse einer experimentellen Untersuchung der Transformation Sol — Gel von Gelatinelösungen mit Hilfe von Messungen der Strömungsdoppelbrechung zeigt die Unmöglichkeit, solche Lösungen mit Hilfe eines Systems von unabhängigen polydispergierten Teilchen zu beschreiben.

Es wird ein Strömungsmechanismus vorgeschlagen, der eine Andeutung einer Struktur herrührend von der Gelatinelösung zeigt. Die Strömung verlangt den Bruch gewisser Bindungen. Der Extinktionswinkel ist mit der mittleren Orientierung der zu brechenden Bindungen verkoppelt, während die Intensität der Doppelbrechung von der Zahl der aufreißenden Bindungen abhängt. Es läßt sich auf der gleichen Grundlage die Veränderung des Viskositätskoeffizienten interpretieren.

Nachdem gezeigt ist, daß eine Kinetik der Assoziation-Dissoziation, derjenigen analog, die bei Polymerisationen eintritt, zu unannehmbaren Variationen des Extinktionswinkels führt, wird eine Übergangsgeschwindigkeit eingeführt, die von einer Anziehungsenergie zwischen den Teilchen herrührt, welche mit der Wärmebewegung im Gleichgewicht steht.

Die Kinetik des Übergangs ist in der ersten Phase der Entwicklung sehr einfach. Die Zahl der gebildeten Bindungen ist proportional der Zeit. In der zweiten Phase erscheint unter dem Einfluß der Strömung eine sehr wesentliche Störung der Struktur.

Die Parameter, andere als die Temperatur, die die Geschwindigkeit der Sol-Gel-Transformation beeinflussen, machen sich in einer Modifikation der interpartikulären Anziehungsenergie bemerkbar.

Bibliographie

1) Bourgoin, D. et M. Joly, J. Chim. Phys. **49**, 427 (1952).

2) Bourgoin, D. et M. Joly, Kolloid-Z. **136**, 25 (1954).

3) Pouradier, J. et A. M. Venet, J. Chim. Phys. **49**, 85 (1952).

4) Pouradier, J., J. Chim. Phys. **47**, II (1950).

5) Pouradier, J. et A. M. Venet, J. Chim. Phys. **47**, 391 (1950).

6) Joly, M., Bull. Soc. Chim. Biol. **30**, 398 (1948).

7) Giuntini, J. et J. Morel, (clichés non publiés).

8) Hermans, P. H., in Kruyt, Colloid Science II, p. 483 (Amsterdam 1949).

9) Duclaux, J., Diffusion dans les gels et les solides (Paris 1936).
10) Ostwald, W., Manipulations de Chimie Colloïdale, p. 66 (Paris 1924).
11) Sasaki, Y., J. Chim. Soc. Jap. **72**, 915 (1951).
12) Scheraga, H. A., J. T. Edsall et J. O. Gadd, J. Chem. Phys. **19**, 1101 (1951).
13) Sadron, C., J. Phys. Rad. **9**, 381 (1938).
14) Joly, M., J. Phys. Rad. **12**, 900 (1951).
15) Raman, C. V. et K. S. Krishnan, Phil. Mag. **5**, 769 (1928).
16) Sadron, C., J. Phys. Rad. **7**, 263 (1936).
17) Cerf, R., J. Phys. Rad. **15**, 145 (1954).
18) Pichot, M., J. Phys. Rad. **3**, 205 (1932).
19) Blatz, P. J. et A. V. Tobolsky, Phys. Chem. **49**, 77 (1945).

Diskussion

J. Stauff (Frankfurt a. M.): Welcher Art sind die Bindungen zwischen den Gelatinemolekülen? Lassen sich aus den Größen W Aussagen über ihre Art machen?

H. Erbring (Köln): Beziehen sich die Ergebnisse ausschließlich auf den Gel-Bildungsvorgang bei Gelatinegelen oder können die Betrachtungen auch auf andere Systeme übertragen werden?

Th. G. F. Schoon (Bogor, Indonesien): Das von Herrn Joly untersuchte System ist einer direkten mikroskopischen Untersuchung nicht zugänglich. Am System Kautschuk/Asphalt dagegen kann man nach Lösen des Kautschuks bei ca. 150° das Gel einfrieren und phasenkontrastmikroskopisch untersuchen. Solche Arbeiten haben wir in Bogor durchgeführt.

Die Abstände der Kautschukteilchen im Asphalt erweisen sich dabei als überraschend gleichmäßig, so daß die Existenz einer Fernordnung – wie sie als Konsequenz des Vortragenden für Gelatinegele bewiesen ist – auch im Falle Kautschuk/Asphalt bestätigt werden kann.

E. Manegold (Höxter i. W.): Weshalb wenden Sie Ihre Betrachtungen über den Mechanismus der Gelbildung nicht auch auf den der Thixotropie an?

G. Bier (Frankfurt a. M.): Während der Gelierung – d. h. im Laufe der Untersuchung – finden wahrscheinlich auch Änderungen der Solvation statt, Zunahme der Solvatation.

Ebenfalls ist die Größe der Solvathülle wahrscheinlich temperaturabhängig. Die Solvathülle ist gerichtet, trägt daher zur Doppelbrechung bei. Wie ist dieser Effekt der Solvathülle in der Rechnung berücksichtigt?

Schlußwort: M. Joly (Paris)

Zu Stauff: Nous manquons d'indications précises sur la nature des liaisons entre les molécules de gélatine. Toutefois, d'après les valeurs de W, il est vraisemblable que ce sont uniquement des liaisons par forces de van der Waals et par pont hydrogène.

Zu Erbring: Des expériences sont en cours en vue d'établir si les résultats relatifs à la gélatine peuvent s'étendre à la gélification des solutions de savons et des solutions d'alginates.

Zu Manegold: Il est très vraisemblable que l'on pourrait appliquer à une théorie générale de la thixotropie un traitement analogue à celui que nous avons proposé pour interpréter la perturbation par l'écoulement (non réversibilité des courbes $\chi(g)$ par rapport au gradient de vitesse) de la seconde phase de l'évolution sol-gel de la gélatine. Toutefois pour obtenir une représentation vraiment quantitative, on se heurte encore à de grosses difficultés de calculs par suite du nombre relativement élevé des paramètres qui interviennent dans le phénomène de thixotropie.

Zu Bier: Les variations de la solvatation des particules de gélatine, au cours de la gélification et lorsque varient des paramètres tels que la température, le p_H et la force ionique agissent très certainement sur les valeurs de la biréfringence. Malheureusement, en absence de données structurales précises sur les particules de gélatine, il n'est pas possible d'en tenir compte directement, comme d'un paramètre indépendant, dans le calcul de la biréfringence d'écoulement. Dans la représentation globale de la biréfringence des sols de gélatine que nous proposons, les effets dus aux variations de solvatation se trouvent implicitement inclus dans les valeurs attribuées à l'énergie des liaisons temporaires entre les particules. Ce n'est qu'une analyse ultérieure plus poussée qui permettra peut-être de préciser le rôle exact de la solvatation.

Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der Lorand Eötvös-Universität Budapest (Ungarn)

Über den Einfluß des Gefrierens auf die Peptisierbarkeit der Gele

Von A. Buzágh

Mit 6 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 23. Oktober 1955)

Es wäre in diesem Kreise ganz unnötig, die vielseitige Bedeutung der Tieftemperatur-Einwirkung auf Kolloide besonders zu betonen. Es sei mir bei dieser Gelegenheit gestattet, über einige Ergebnisse der Untersuchungen zu berichten, die aus diesem Problemkreis in unserem Institute zur Zeit im Gange sind und die insbesondere mit allgemeinen Fragen der Solstabilität in enger Beziehung stehen.

Im Zusammenhang mit verschiedenen, einschlägigen Problemen sind auch wir – wie auch viele andere Forscher – zwangsläufig zu der grundlegenden, aber auch heute noch nicht abgeschlossenen Frage der Kryolyse, d. h. zu der zuerst von Nord diskutierten Frage der Desaggregierbarkeit durch Frost geraten. Nord hat bekanntlich auf Grund seiner zuerst mit Zymaselösungen, dann mit verschiedenen hydrophilen Kolloiden aus-

geführten Untersuchungen den Schluß gezogen, daß der Frost unter bestimmten Bedingungen nicht nur Aggregation, sondern auch Desaggregation hervorrufen kann.

Nun ist die Frage, wann tritt unter der Kältewirkung Aggregation und wann Desaggregation ein, auch heute noch nicht sicher entschieden. Ich begegnete auch solcher Stellungnahme, daß sich durch Gefrieren eine Desaggregation in Kolloidlösungen überhaupt nicht hervorrufen läßt, und daß die von Nord beim Gefrieren beobachteten Änderungen der Kolloidlösungen nicht auf Desaggregation, sondern auf andere Wirkungen zurückzuführen sind. Übrigens ist es eine verbreitete Meinung, daß eine desaggrierende Frostwirkung nur bei den hydrophilen organischen Kolloiden in polaren Lösungsmitteln auftritt. Im Bereich der anorganischen Kolloide wurde bisher in der Tat nur Aggregation beobachtet, die unter Umständen zu einer Koagulation führt.

Es ist nicht zu bezweifeln, daß der Nordsche Effekt auf den ersten Augenblick ziemlich überraschend ist. Ich glaube aber, daß die Möglichkeit der Desaggregation beim Gefrieren a priori nicht einmal bei den anorganischen Kolloiden abzuleugnen ist, besonders, wenn man unter Desaggregation nur den Zerfall der Sekundärteilchen und nicht die Zerteilung der Primärteilchen, also nicht etwa die Sprengung der primären Bindungskräfte versteht. Jedenfalls scheint mir die Erklärung von Nord, daß nämlich die Kryolyse ein Ioneneffekt sei, schwer verständlich und wenig befriedigend zu sein. In Übereinstimmung mit der Auffassung von Leichter glaube ich, daß man im allg. bei der Beurteilung der Tieftemperaturwirkung auf Kolloide vor allem der Wechselwirkung zwischen dem dispersen Anteil und dem Dispersionsmittel eine primäre und entscheidende Bedeutung zuschreiben muß. Diese Wechselwirkung ist auch bei den schwach solvatisierten Kolloiden zu berücksichtigen. Insbesondere zu diesem letzteren Problem möchte ich auf Grund unserer Untersuchungen manches beitragen.

Vorangehend möchte ich betonen, daß solche schwach solvatisierte Kolloidlösung, bei der eine Desaggregation beim Gefrieren eintritt, auch wir nicht gefunden haben. Es trat in jedem Falle nach Gefrieren und Wiederauftauen entweder keine Änderung oder eine Koagulation ein, die entweder einen reversiblen oder irreversiblen Charakter zeigte. Es ließ sich aber zugleich nachweisen, daß das Dispersionsmittel, seine Zusammensetzung, bzw. die erwähnte Wechselwirkung auch bei den hydrophoben Solen eine viel größere Rolle spielt, als dies bisher im allg. angenommen wurde. Es ist nämlich – wie bekannt – eine allgemeine Auffassung, daß die durch das Gefrieren hervorgerufene Aggregation eine Folge des mit der Eiskristallbildung verknüpften mechanischen Druckes sei, wobei gelegentlich auch eine Elektrolytkoagulation infolge der Zunahme der Konzentration der koagulierend wirkenden Elektrolyte auftreten kann.

Es ist nicht zu bezweifeln, daß diese zwei Teilwirkungen bei der Frostkoagulation der Sole eine maßgebende Rolle spielen. Ich glaube aber, daß der Vorgang doch etwas komplizierter ist, und daß man neben diesen Teilwirkungen auch mit anderen zu rechnen hat. Dies möchte ich mit folgenden Ergebnissen unterstützen.

Es ist auch bei der durch das Gefrieren hervorgerufenen Koagulation, wie im allg. bei jeder Koagulation der Sole, mit zwei, grundsätzlich verschiedenen Teilwirkungen zu rechnen: einmal mit der Trennung des dispersen Anteils von dem Dispersionsmittel, d. h. mit der Aggregation in strengem Sinne des Wortes, als primärer Wirkung, – und dann mit der Wechselwirkung zwischen den bereits miteinander aggregierten Teilchen, als sekundärer Wirkung.

Daß diese Teilwirkungen voneinander weitgehend unabhängig sind und daß die Anhäufung der Teilchen als primärer Vorgang das Verhalten des Koagulums noch nicht determiniert, beweist unsere Feststellung, daß zwischen dem Verhalten der durch das Gefrieren entstehenden Gele und dem Verhalten der aus den Solen durch Ultrafiltration isolierten Niederschläge ein weitgehender Parallelismus besteht. Falls nämlich ein Sol beim Gefrieren reversibel koaguliert, d. h. sich das Koagulum nach dem Auftauen wieder auflösen läßt, so läßt sich der aus dem Sol durch Ultrafiltration isolierte, jedenfalls nicht getrocknete disperse Anteil in dem Ultrafiltrat wieder glatt auflösen. Dies ist bei solchen Solen nicht der Fall, die beim Gefrieren irreversibel koagulieren; der abfiltrierte disperse Anteil ist dann in dem Ultrafiltrat unlöslich. Das irreversible Verhalten des durch Ultrafiltration erhaltbaren Niederschlages bedeutet aber nicht zugleich, daß das entsprechende Sol beim Gefrieren unbedingt koaguliert. Bei sehr schnellem Abkühlen kann nämlich die Koagulation auch bei sonst irreversibel koagulierenden Solen ausbleiben. Falls aber die Koagulation dieser Sole einmal eingetreten ist, so ist sie stets irreversibel.

Für das Verhalten des isolierten dispersen Anteils ist es somit ganz gleichgültig, ob die Aggregation der Solteilchen infolge des Gefrierens oder durch Filtration erfolgt. Dies dürfte dafür sprechen, daß für die Frostkoagulation in erster Linie in der Tat die Eiskristallbildung entscheidend ist. Wie gesagt, ist es nicht zu bezweifeln, daß die Eiskristallbildung bei der Frostwirkung eine ausschlaggebende Rolle spielt; es läßt sich aber experimentell beweisen, daß die Entstehung von großen Eiskristallen noch keine genügende

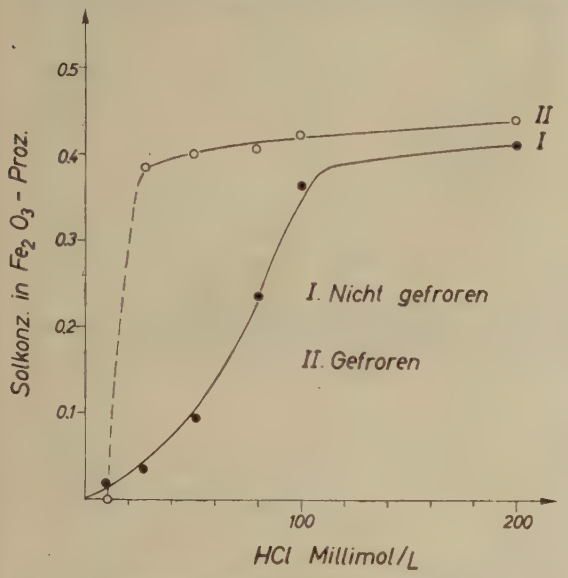


Abb. 1. Peptisation des $Fe(OH)_3$-Gels mit HCl. — Solkonzentrationen nach 4 Stunden. (Nach Untersuchungen von A. Rohrsetzer)

Bedingung ist, um den dispersen Anteil ausscheiden zu können. Dafür spricht das Verhalten solcher Sole, deren Stabilität sich mit so kleinen Koagulatormengen beeinflussen läßt, daß sich dabei die Eiskristallbildung beim Gefrieren nicht wesentlich ändert. Dies ließ sich u. a. mit $Fe(OH)_3$-Solen folgenderweise realisieren.

Es wurden einige Proben einer positiv geladenen durch Peptisation mit HCl dargestellten $Fe(OH)_3$-Lösung mit NH_4OH-Lösung verschiedener Konzentration versetzt; es wurde also der stabilisierende Elektrolyt stufenweise abgestumpft, ohne daß dabei eine Koagulation bei Zimmertemperatur eintrat. Die Proben wurden dann unter gleichen Bedingungen bis — 18° C langsam abgekühlt und nach 24 Stunden wieder aufgetaut.

Bei jeder Probe zeigte die Eisbildung einen gleichen Charakter. Trotzdem verhielten sich die einzelnen Proben bezüglich der Koagulation verschiedenartig. Die Unterschiede zeigt die Abb. 1.

Das ursprüngliche Sol war gegenüber dem Frost ganz unempfindlich. Mit zunehmender NH_4OH-Menge nimmt die Stabilität der Sole ab; dies äußert sich in der Abnahme der Koagulationswerte, z. B. für K_2SO_4. Zugleich nimmt die Empfindlichkeit gegenüber dem Gefrieren zu: es läßt sich zunächst eine diffuse Anhäufung der Teilchen beobachten, dann tritt kontinuierlich eine reversible, dann teilweise reversible und schließlich eine vollkommen irreversible Koagulation ein. Ganz analoge Reihenfolge läßt sich auch in der Weise verwirklichen, daß man den stabilisierenden Elektrolyt durch Dialyse entfernt.

Diese Unterschiede, bzw. Effekte, lassen sich mit der Eiskristallbildung, bzw. mit dem Ausscheiden des reinen Dispersionsmittels, nicht erklären. Es muß hier noch etwas anderes geschehen. Fast zwangsläufig muß man hier an die Wechselwirkung zwischen dem dispersen Anteil und dem Dispersionsmittel denken. Zwangsläufig tritt hier die Notwendigkeit der Anschauung in den Vordergrund, daß – wie dies ausdrucksvoll das erstemal von Wo. Ostwald betont wurde – das Dispersionsmittel und der disperse Anteil ganz gleichwertige Bestandteile der stabilen Sole sind. Eine unerläßliche Bedingung der Solstabilität ist die strukturelle Einheitlichkeit dieser zwei Bestandteile. Die strukturelle Einheitlichkeit wird durch die Ausbildung von entsprechend strukturierten Solvathüllen, Lyosphären, ermöglicht. Diese Grenzschichten versichern einen kontinuierlichen Übergang zwischen den Teilchen und dem Dispersionsmittel, und, falls diese Kontinuität entweder infolge der Verschiebung der Absorption oder infolge der Strukturänderung des Dispersionsmittels aufgehoben wird, tritt die Ausscheidung des dispersen Anteils ein. Ich glaube, daß man beim Gefrieren der Sole neben der Eiswirkung auch mit diesem Effekt zu rechnen hat. Schon beim Abkühlen und noch mehr während des Gefrierens kann vor allem das Dispersionsmittel, aber auch die Adsorptionsschicht in der Zusammensetzung der Struktur eine so große Änderung erleiden, daß eine strukturelle Diskontinuität zwischen den Teilchen und dem Dispersionsmittel auftritt, die zur Ausscheidung der Teilchen führt.

Ist nun diese Schlußfolgerung richtig, so ist prinzipiell zu erwarten, daß sich durch Gefrieren unter entsprechenden Bedingungen auch die entgegengesetzte Wirkung, d. h. eine Erhöhung der Solstabilität bzw. eine

Desaggregation hervorrufen läßt. Der Befund, daß sich im Solzustand der hydrophoben Kolloide eine Desaggregation beim Gefrieren nicht feststellen ließ, schließt noch nicht aus, daß eine desaggrierende Wirkung eventuell bei der Entstehung der Sole, d. h. bei der Peptisation in experimentell erfaßbarem Maße auftreten kann.

Es fragt sich also, in welchem Sinne und in wie großem Maße die Peptisation der Gele durch Gefrieren beeinflußt wird.

Läßt man eine rein wässerige Gelsuspension, z. B. eine $Fe(OH)_3$- oder $Al(OH)_3$-Suspension, einfrieren, so erhält man nach Auftauen einen stark dehydratisierten, pulverförmigen Niederschlag. Versetzt man aber vor dem Gefrieren die Gelsuspension mit einer Peptisatorlösung und wartet, bis sich die Gelflocken aufquellen, so tritt nach Gefrieren Folgendes ein:

Es wurden wässerige elektrolytfreie $Fe(OH)_3$-, Berlinerblau- und $Al(OH)_3$-Gelsuspensionen mit Peptisatorlösungen bestimmter Konzentration versetzt, und nach bestimmter Zeit wurde ein Teil jeder Probe bei — 18° C eingefroren. Nach einer Stunde wurden die Proben wieder aufgetaut, und nach Zentrifugieren wurde die Konzentration des peptisierten Anteils sowohl in den nicht gefrorenen, wie in den gefroren gewesenen Proben bestimmt.

Die Ergebnisse zeigen die Abb. 2, 3, 4.

Auf der Abszisse ist die Peptisatorkonzentration und auf der Ordinate die Solkonzentration aufgetragen. Es ist deutlich zu ersehen, daß im Gebiet der mittleren Peptisatorkonzentration die Peptisation durch Gefrieren sehr stark gefördert wird. Es läßt sich also sagen, daß sich durch Gefrieren eine Kryolyse im strengen Sinne des Wortes auch in den anorganischen Kolloiden hervorrufen läßt. Bei großen Peptisatorkonzentrationen, bei denen die peptisierende Wirkung ohnehin groß ist, ist dieser Effekt verhältnismäßig

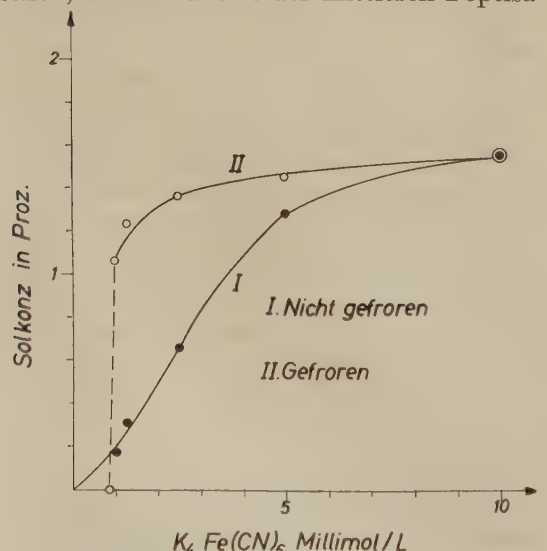


Abb. 2. Peptisation des Berlinerblau-Gels mit $K_4Fe(CN)_6$. — Solkonzentrationen nach 4 Stunden (Nach Untersuchungen von A. Rohrsetzer)

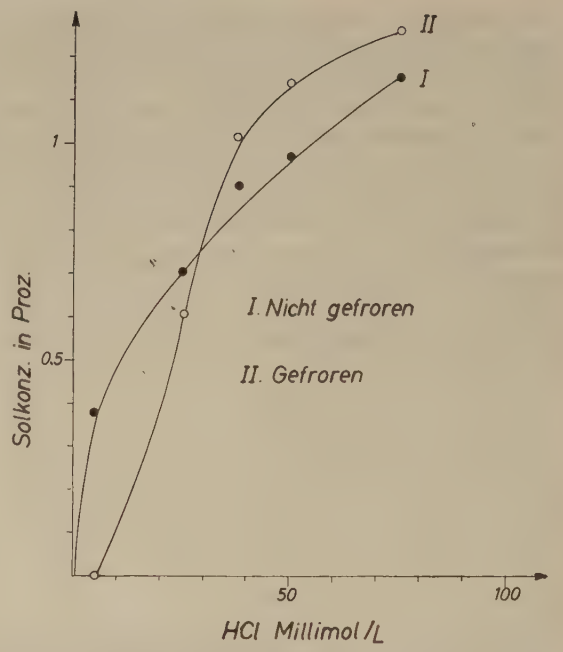


Abb. 3. Peptisation des $Al(OH)_3$-Gels mit HCl. — Solkonzentrationen nach 4 Stunden (Nach Untersuchungen von A. Rohrsetzer)

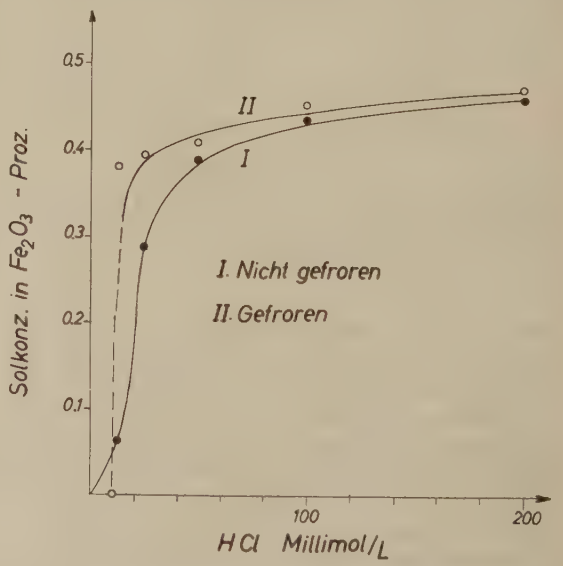


Abb. 4. Peptisation des $Fe(OH)_3$-Gels mit HCl. — Solkonzentrationen nach 3 Tagen (Nach Untersuchungen A. Rohrsetzer)

kleiner. Bei kleinen Peptisatorkonzentrationen, also bei den wenig stabilen Solen, ist dagegen eine ausgesprochen hemmende Wirkung des Gefrierens zu beobachten.

Das Gebiet der Peptisatorkonzentration, in dem eine fördernde Wirkung des Gefrierens feststellbar ist, verengert sich um so mehr (der Einfluß des Gefrierens ist also um so weniger ausgeprägt) je später das Einfrieren nach Beginn der Peptisation erfolgt, also je mehr die Peptisation schon vorher fortgeschritten ist. Es wurde z. B. beim $Fe(OH)_3$ das folgende Kurvenpaar erhalten, wenn die

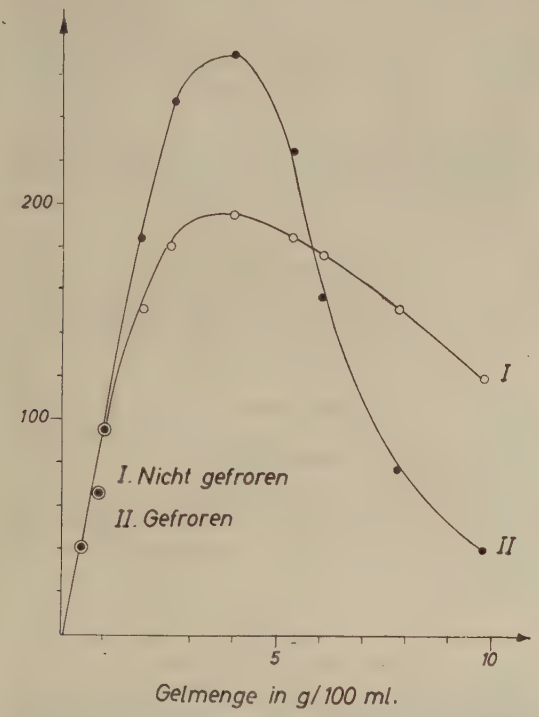


Abb. 5. Peptisation des $Fe(OH)_3$-Gels mit $FeCl_3$-Lösung von 20 Millimol/L. Konzentration bei verschiedenen $Fe(OH)_3$-Mengen

Proben nicht nach 3 Stunden, sondern erst nach 3 Tagen eingefroren wurden. Wie aus der Abb. 5 zu ersehen ist, ist das Gebiet, in dem eine Erhöhung der Peptisation auftritt, wesentlich schmäler als in dem ersten Falle. Zugleich sind auch die Differenzen zwischen den Konzentrationen kleiner geworden. Nach etwa 10 Tagen waren diese Differenzen noch kleiner; immerhin ließ sich auch nach 10 Tagen die fördernde Wirkung des Frostes bei mittlerer Peptisatorkonzentration sehr deutlich feststellen.

Ganz ähnliche Verhältnisse findet man, wenn bei konstanter Peptisatorkonzentration die relative Gelmenge variiert wird.

Entsprechend der Bodenkörperregel ändert sich die peptisierte Menge bei der Adsorptionspeptisation, wie z. B. bei der Peptisation von $Fe(OH)_3$, mit $FeCl_3$ mit variierender relativer Gelmenge entsprechend einer Maximumkurve.

Wird nun eine solche Versuchsreihe etwa in ähnlicher Weise, wie oben geschildert wurde, mit Gefrieren kombiniert, so läßt sich folgendes feststellen:

In der Abb. 6 sind auf der Abszisse die relativen Gelmengen und auf der Ordinate die Solkonzentrationen nach 24 Stunden aufgetragen. Die I. Kurve bezieht sich auf die nicht gefrorenen Proben, und die II. Kurve zeigt die Konzentrationen der Proben, die vor der Analyse eine Stunde lang bei — 18° C gefroren gestanden sind. Bei kleinen Boden-

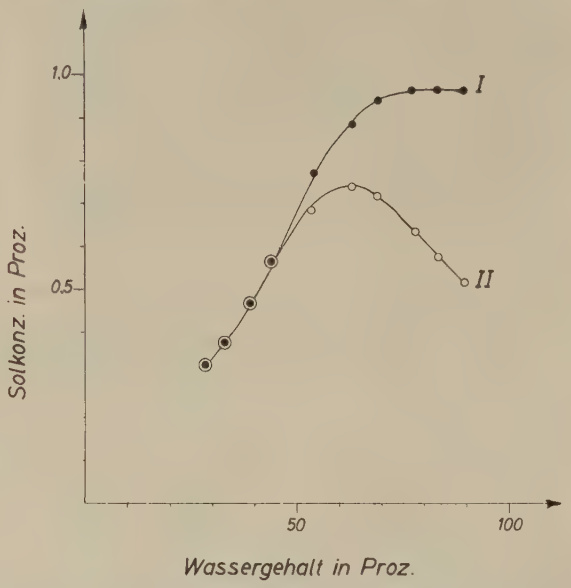


Abb. 6. Einfluß des Wassergehalts auf die Peptisierbarkeit des $Fe(OH)_3$-Gels in 0,01 n HCl bei 2 g/100 ml Gelmenge

körpermengen zeigt sich keine Wirkung des Gefrierens. Bei mittleren Bodenkörpermengen tritt eine bedeutsame Erhöhung der Peptisation und bei großen Bodenkörpermengen eine starke Erniedrigung derselbenauf.

Es scheint mir, daß bei diesen Effekten vor allem wieder die Wechselwirkung des Dispersionsmittels und des dispersen Anteils, d. h. die Entwicklung der Solvathüllen, der Lyosphären, eine entscheidende Rolle spielt, und zwar in folgendem Sinne. Der Gefrierpunkt der Lyosphäre liegt bekanntlich bei tieferer Temperatur als der des freien Wassers. Es besteht also die Möglichkeit, daß die Lyosphäre noch quasi flüssig bleibt, wenn das freie Wasser schon eingefroren ist. In diesem

Falle kann infolge des Ausfrierens des Wassers eine Konzentrationserhöhung des Peptisators in der Solvathülle auftreten, infolgedessen kann die Desaggregation, also die Peptisation gefördert werden. Dies ist der Fall bei den angeführten Beispielen bei mittleren Peptisatorkonzentrationen und bei mittleren Bodenkörpermengen, dann, wenn die quellende Wirkung des Peptisators schon bedeutsam, aber doch nicht allzu groß ist. Ist nämlich die peptisierende Wirkung sehr stark, wie dies bei größeren HCl-Konzentrationen der Fall ist, so macht die Konzentrationserhöhung in Solvathüllen nicht viel aus. Die Wirkung des Gefrierens ist demzufolge hier unbedeutend.

Bei kleinen Peptisatorkonzentrationen und bei großen Bodenkörpermengen ist die Konzentrationserhöhung des Peptisators in den Solvathüllen gleichfalls klein, weil hier der größte Teil des Peptisators durch das Gel schon von vornherein gebunden wird. Infolge des Mangels an stabilisierendem Elektrolyt entstehen hier wenig hydratisierte, also gegenüber dem Frost wenig widerstandsfähige Sole. In diesem Gebiete wird also das Gefrieren – wie dies auch die Versuche zeigen – eher eine Hinderung als eine Förderung der Desaggregation verursachen.

Daß das adsorbierte, d. h. in Lyosphären gebundene Wasser bei der Peptisation eine maßgebende Rolle spielt, beweisen auch die folgenden Versuchsergebnisse:

1. Der Peptisationseffekt ist stark temperaturabhängig. Wird die Gelsuspension auf sehr tiefe Temperatur abgekühlt, so bleibt die desaggrierende Wirkung aus.

2. Wird ein Gel entwässert, so ändert sich seine Peptisierbarkeit sehr charakteristisch. Dies zeigt der folgende Versuch: Es wurden aus einem wasserreichen $Fe(OH)_3$-Gel genommene Proben in Vakuum in verschiedenem Maße entwässert. Ein Anteil jeder Probe wurde auf — 18° C abgekühlt, und nach dem Wiederaufwärmen wurde die Peptisierbarkeit der Proben mit 0,1 n HCl untersucht. Die Ergebnisse zeigt die Abb. 7.

Die Kurven zeigen die Änderung der Konzentration der entstehenden Sole in Abhängigkeit von dem Wassergehalt der Gele.

Die I. Kurve bezieht sich auf die nicht gefrorenen und die II. Kurve auf die gefroren gewesenen Proben. In erstem Falle nimmt die Peptisierbarkeit mit zunehmender Entwässerung ab und in zweitem Falle ändert sie sich nach einer Maximumkurve. Bei großem Wassergehalt, wenn also eine starke Eisbildung auftreten kann, wird die Peptisierbarkeit durch Gefrieren herabgedrückt. Hier bleiben die Gelteilchen nach Gefrieren und Wiederauftauen als ein körniges Pulver zurück. Mit abnehmendem Wassergehalt tritt dieser Effekt immer weniger auf, und unterhalb eines bestimmten Wassergehaltes wird die Peptisierbarkeit durch die vorherige Abkühlung nicht beeinflußt. Dies spricht zweifellos dafür, daß beim Gefrieren das fester gebundene Wasser, d. h. das Hydratwasser und das in Lyosphären gebundene Wasser auf die Gelstruktur, und zugleich auf die Peptisierbarkeit des Gels weniger schädlich wirkt, als das freie, locker gebundene Wasser. Die entscheidende Rolle der Lyosphären bei den erwähnten Frostwirkungen scheint auch aus diesem Grunde ganz plausibel zu sein.

Zum Schluß möchte ich nur noch betonen, daß bei den geschilderten Erscheinungen noch zahlreiche andere Faktoren, vor allem die Tiefkühlbedingungen, von großer Bedeutung sind und dem ganzen Erscheinungskomplex eine äußerst komplizierte Natur erteilen. Es tauchen hier zahlreiche Fragen auf, die sich heute noch kaum beantworten lassen und die eine weitere systematische Erforschung verlangen. Soviel kann man aber mit Sicherheit aussagen, daß sich durch Tiefkühlung eine Desaggregation unter Umständen auch bei den hydrophoben Kolloiden hervorrufen läßt und somit die Nordsche Wortprägung „Kryolyse" eine allgemein berechtigte Begriffsbildung darstellt.

Tabelle 1

Einfluß des Gefrierens auf die Stabilität der $Fe(OH)_3$-Sole

Zugesetzte NH_4OH-Menge in Millimol/L	Koagulationswerte von K_2SO_4 in Millimol/L	Verhalten der Sole vor Gefrieren	nach Gefrieren
0,0	2,2	Klar	Keine Änderung
0,1	1,5	„	Schwach trüb
0,2	1,1	„	Stark trüb
0,4	0,6	„	Reversible Koagulation
0,6	0,4	„	Irreversible Koagulation
0,8	—	Trüb	dto.
1,0	—	Koagulation	dto.

Zusammenfassung

1. Es wird die Frage der Desaggregierbarkeit der Kolloide durch Gefrieren diskutiert. Es wurde kein anorganisches Sol gefunden, bei dem ein Desaggregationseffekt infolge des Gefrierens eintritt.

2. Die aus den Solen durch Gefrieren und durch Ultrafiltration erhaltbaren Niederschläge verhalten sich bezüglich der Löslichkeit ganz gleichartig. Bei der durch das Gefrieren verursachten Koagulation ist somit die

Anhäufung der Teilchen der entscheidende primäre Vorgang.

3. Es wird gezeigt, daß bei der Ausscheidung des dispersen Anteils neben der Eiskristallbildung auch die Konstitutionsänderung des Dispersionsmittels und der Solvathülle eine maßgebende Rolle spielt. Damit im Zusammenhang wird auf die Bedeutung der strukturellen Einheitlichkeit des dispersen Anteils und des Dispersionsmittels bei der Solstabilität hingewiesen.

4. Das Gefrieren wirkt auf die Peptisation der Gele u. U. befördernd. In diesem Sinne kann das Gefrieren eine Desaggregation der Kolloide bewirken. Die befördernde Wirkung tritt insbesondere bei der mittleren Peptisatorkonzentration bei konstanten Gelmengen und bei mittleren Gelmengen bei konstanter Peptisatorkonzentration auf. Der Effekt ist mit der Konzentrationserhöhung des Peptisators in den Solvathüllen zu erklären.

5. Es wird der Einfluß des Gefrierens auf die Peptisierbarkeit der in verschiedenem Maße entwässerten Gele untersucht. Der Einfluß ist um so größer, je größer der Wassergehalt des Gels ist. Dieser Effekt ist auf das verschiedene Verhalten des freien und des fester gebundenen Wassers zurückzuführen. Die entscheidende Rolle der Lyosphären beim Gefrieren der Kolloide wird auch mit dieser Feststellung bewiesen.

Diskussion

H. Erbring (Köln): Die Ergebnisse von Herrn Buzágh erscheinen mir auch noch in einer anderen Richtung von Interesse: Bei Übertragung der Kryolyse-Versuche – beispielsweise auf Aluminiumhydroxyde – müßte es möglich erscheinen, besonders aktive Aluminiumoxyde zu erhalten, in der Annahme, daß eine gesteigerte Peptisierbarkeit in Zusammenhang stehen sollte mit einer erhöhten Aktivitätsstufe der aus diesen Gelen erhaltenen Oxyde oder Oxyhydrate. Ich möchte deshalb Herrn Buzágh fragen, ob bei Aluminiumhydroxydgelen ähnliche Befunde vorliegen wie bei Eisenhydroxyden.

A. Richter (Wolfen): Ein analoges Bild zeigen lonenaustauscher auf Kunstharzbasis. Bei ihrer Einlagerung soll Frosteinwirkung vermieden werden. Bei mehrfach gefrorenen und wieder aufgetauten Harzen ist nämlich oft Neigung zum Peptisieren im Dauergebrauch (z. B. für die Enthärtung von Wasser) zu beobachten.

Schlußwort:

A. Buzágh (Budapest): Die Aluminiumhydroxydgele verhalten sich bezüglich der Peptisation beim Gefrieren ganz ähnlich wie die Eisenhydroxydgele. Was die Aktivierung anbelangt, läßt sich in der Tat nachweisen, daß sich die Adsorptionsfähigkeit der Aluminiumhydroxydgele durch Gefrieren unter gewissen Umständen in der Tat erhöhen läßt. – Das Verhalten der Kunstharze beim Gefrieren ist mir unbekannt, allerdings lassen sich ähnliche Erscheinungen bei ziemlich vielen quellbaren Eukolloiden beobachten.

From the Koninklijke/Shell-Laboratorium (N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij) Amsterdam (Holland)

A New Equation for the Size Distribution of Emulsion Particles

I. Derivation and application to experimental data

By N. Schwarz and C. Bezemer

With 4 figures and 2 tables

(Eingegangen am 13. Februar 1956)

Introduction

Since the turn of the century emulsions have constantly been investigated and a vast amount of factual material is now at our disposal, as can be seen from Clayton's compilation (1). At present it must be considered more essential to deepen our insight into the fundamental properties of emulsion systems than to add to the mass of experimental data. It has been realized by King and Mukherjee (2), Lotzkar and Maclay (3) and Jellinek and Anson (4) that studies on emulsification processes and on properties such as emulsion stability should be based on observations of changes in the particle size distributions. However, the considerations of most authors include certain arbitrary and empirical conceptions. For a more quantitative examination it must be considered essential to describe size distributions by a distribution equation.

The state of dispersion of an emulsion containing globules of different diameter is completely characterized by the size frequency distribution of the dispersed particles. A size distribution can be most simply represented as a histogram (see, for instance, figure 2, full rectangles). The particle diameter is plotted on the horizontal axis and the surface area of a rectangle represents the number of particles (in %), the diameter of which lies in the interval indicated by the base. The sum of the areas of all rectangles is, therefore, 100%. This is the numerical distribution. In a volume distribution (figure 2, dashed rectangles) a rectangle represents the percentage of the volume of dispersed phase occupied by all the particles within the relevant diameter interval. In a similar way diameter and surface area distributions can be defined.

An attempt can be made to find an analytical expression for the smooth curves drawn through the tops of the rectangles. Such an expression (size distribution equation) usually contains two or more para-

meters, by which the distribution can be described completely. The question arises whether one single general distribution equation valid for emulsions exists, and if so, how it reads.

Harkins and Beeman (5) performed a systematic investigation into the size frequency distributions of a number of emulsions and their changes with time. This type of experiments was afterwards continued by others (2, 6), and it was invariably found that the maximum of the distribution curves becomes lower as it shifts to larger diameters, and vice versa. Other authors (7, 8) arrive at the conclusion that all distribution curves of emulsion particles are identical in shape. All these observations indicate that the size distributions of emulsions can be described by one general, perhaps even theoretically founded, distribution equation.

Derivation

In the literature we have found some attempts to derive a general distribution equation statistically [Rossi (9), Dobrowsky (10) and Troesch (11)]. In such statistical derivations the globules are classified in m categories. A category on the one hand will have to contain a sufficient number of globules, but on the other hand will have to be so small that all globules in one category can be considered of equal size (diameter x_i, surface area s_i, volume v_i and specific surface area $w_i = \frac{s_i}{v_i}$ with $i = 1, 2, 3 \ldots m$).

The total volume V of dispersed phase is divided in p volume elements and it is assumed that all volume elements have the same a priori probability of falling in a given category. We can now calculate the probability of such a distribution that the first category contains ν_1 volume elements, the second ν_2, in general that the i-th category contains ν_i volume elements. This probability is given by:

$$P = \frac{p!}{m^p \nu_1! \, \nu_2! \ldots \nu_m!} = \frac{p!}{m^p \, \Pi \nu_i!} \,. \qquad [1]$$

As the number n_i of globules in a category is related to the number of volume elements ν_i by:

$$n_i v_i = \nu_i \frac{V}{p} \,, \qquad [2]$$

equation [1] can be written:

$$P = \frac{p!}{m^p \Pi \left(n_i v_i \frac{p}{V} ! \right)} \,, \text{ or} \qquad [3]$$

$$\ln P = \ln p! - \ln m^p - \Sigma \ln \left(n_i v_i \frac{p}{V} ! \right). \qquad [4]$$

Application of Stirling's formula gives:

$$\ln P = p \ln p - p - \ln m^p - \Sigma \left\{ \left(n_i v_i \frac{p}{V} \right) \ln \left(n_i v_i \frac{p}{V} \right) - \left(n_i v_i \frac{p}{V} \right) \right\}, \text{ or} \qquad [5]$$

$$\ln P = p \ln p - \ln m^p - \Sigma \left(n_i v_i \frac{p}{V} \right) \ln \left(n_i v_i \frac{p}{V} \right). \qquad [6]$$

So far the derivation has been completely general; now two hypotheses have to be introduced. The first hypothesis concerns the classification of the categories:

$$\varphi(x_{i+1}) - \varphi(x_i) = \Delta\varphi(x) = \text{constant}, \qquad [7]$$

where $\varphi(x)$ is a simple function of the globule diameter, e.g. the diameter itself, the surface area or the volume of the globules.

The second hypothesis states that either the total number N, or the total diameter D, or the total surface area S of the globules has a constant value for the various values of ν_i considered.

The distribution equation finally found will depend on the hypotheses introduced. Rossi (9), for instance, applied a classification in which the difference in volume of the globules in successive categories is constant:

$$\varphi(x) = \frac{1}{6} \pi x^3 \,.$$

Rossi's second hypothesis was a constant value of the total number N of the globules. Other hypotheses have been applied by other authors.

After we had found that the equations published in the literature are not in agreement with experimental data on emulsions, we critically studied the hypotheses and replaced them by others.

Emulsification is characterized by an increase in specific surface area, the surface area per unit volume of disperse phase. Therefore it seems plausible to choose this specific surface area as a basis for the classification, so that our first hypothesis reads:

$$w_{i+1} - w_i = \Delta w = \text{constant}. \qquad [8]$$

At the end of the emulsification process a distinct value of the total specific surface area is found and as the total volume V is given, the total surface area S also is determined. Therefore our second hypothesis reads:

$$\Sigma s_i n_i = \Sigma w_i n_i v_i = S = \text{constant}. \qquad [9]$$

The derivation of the distribution equation now proceeds as follows. The most probable distribution will be realized if:

$$d \ln P = -d\Sigma \left(n_i v_i \frac{p}{V} \right) \ln \left(n_i v_i \frac{p}{V} \right) = 0, \text{ or} \qquad [10]$$

$$\Sigma \ln \left(n_i v_i \frac{p}{V} \right) d(n_i v_i) = 0. \qquad [11]$$

According to Lagrange's method the supplementary conditions:

$$\Sigma(n_i v_i) = V \text{ and } \Sigma s_i n_i = \Sigma w_i (n_i v_i) = S, \quad [12]$$

are differentiated and multiplied by α and β:

$$\Sigma \alpha d(n_i v_i) = 0 \qquad \Sigma \beta w_i d(n_i v_i) = 0, \quad [13]$$

and added to [11]:

$$\Sigma \left\{ \ln \left(n_i v_i \frac{p}{V} \right) + \alpha + \beta w_i \right\} d(n_i v_i) = 0 \quad [14]$$

This relation is fulfilled if the following condition is satisfied for each value of i:

$$\ln \left(n_i v_i \frac{p}{V} \right) + \alpha + \beta w_i = 0 \text{ or} \quad [15]$$

$$n_i v_i = \frac{V}{p} e^{-\alpha - \beta w_i}. \quad [16]$$

$$\text{Put } \frac{V}{p} e^{-\alpha} = -\frac{\pi}{36} A \Delta w \text{ and } \beta = \frac{a}{6},$$

introduce the notation dn for n_i and omit the indices:

$$dn = -\frac{\pi A}{36 v} e^{-\frac{a}{6} w} \Delta w. \quad [17]$$

The diameter x is introduced by means of

$$v = \frac{1}{6} \pi x^3, \quad w = \frac{s}{v} = \frac{\pi x^2}{\frac{1}{6} \pi x^3} = \frac{6}{x}$$

$$\text{and } \Delta w = -\frac{6}{x^2} dx \quad [18]$$

which leads to:

$$dn = \frac{A}{x^5} e^{-\frac{a}{x}} dx. \quad [19]$$

To express the number of globules N, the sum of the diameters of all globules D, the total surface area S and the total volume V in the constants A and a, equation [19] should be integrated from a diameter 0 to an upper limit X, the diameter of the largest globule present in the emulsion.

$$N = \int_0^X dn = \frac{6A}{a^4} \left(1 + \frac{a}{X} + \frac{a^2}{2X^2} + \frac{a^3}{6X^3} \right) e^{-\frac{a}{X}}, \quad [20]$$

$$D = \int_0^X x dn = \frac{2A}{a^3} \left(1 + \frac{a}{X} + \frac{a^2}{2X^2} \right) e^{-\frac{a}{X}}, \quad [21]$$

$$S = \int_0^X \pi x^2 dn = \frac{\pi A}{a^2} \left(1 + \frac{a}{X} \right) e^{-\frac{a}{X}}, \quad [22]$$

$$V = \int_0^X \frac{1}{6} \pi x^3 dn = \frac{\pi A}{6a} e^{-\frac{a}{X}}. \quad [23]$$

By calculating A from [20], [21], [22] and [23] and substituting the results in [19], the numerical distribution equation and the distribution equations for the diameter, the surface area and the volume are obtained respectively:

$$\frac{dn}{dx} \frac{100}{N} = \frac{100}{6} \frac{e^{\frac{a}{X}}}{\left(1 + \frac{a}{X} + \frac{a^2}{2X^2} + \frac{a^3}{6X^3} \right)} \frac{a^4}{x^5} e^{-\frac{a}{x}}, \quad [20]$$

$$\frac{dd}{dx} \frac{100}{D} = \frac{x dn}{dx} \frac{100}{D} = \frac{100}{2} \frac{e^{\frac{a}{X}}}{\left(1 + \frac{a}{X} + \frac{a^2}{2X^2} \right)} \frac{a^3}{x^4} e^{-\frac{a}{x}}, \quad [21]$$

$$\frac{ds}{dx} \frac{100}{S} = \frac{\pi x^2 dn}{dx} \frac{100}{S} = 100 \frac{e^{\frac{a}{X}}}{\left(1 + \frac{a}{X} \right)} \frac{a^2}{x^3} e^{-\frac{a}{x}}, \quad [22]$$

$$\frac{dv}{dx} \frac{100}{V} = \frac{\pi x^3 dn}{6 dx} \frac{100}{V} = 100 e^{\frac{a}{X}} \frac{a}{x^2} e^{-\frac{a}{x}}$$

$$= 100 \frac{a}{x^2} e^{X - \frac{a}{x}}. \quad [23]$$

Equation [20] is the new and more precise form of the numerical distribution equation, replacing the formula published earlier (12). The denominator of the fraction

$$\frac{e^{\frac{a}{X}}}{\left(1 + \frac{a}{X} + \frac{a^2}{2X^2} + \frac{a^3}{6X^3} \right)}$$

just equals the first four terms of the series expansion of $e^{\frac{a}{X}}$, so that the difference with respect to the old expression (12)

$$\frac{dn}{dx} \frac{100}{N} = \frac{100}{6} \frac{a^4}{x^5} e^{-\frac{a}{x}} \quad [24]$$

is small provided $\frac{a}{X}$ is small:

$\frac{a}{X}$	Deviation of [24] from [20]
1	1.9%
$\frac{1}{2}$	0.18%
$\frac{1}{3}$	0.04%

The distribution equation found is a two-parameter equation. An interpretation of the parameters is given by

$$\frac{S}{6V} = \frac{1}{a} + \frac{1}{X}, \text{ as computed from [22] and [23].} \quad [25]$$

The diameter at which the maximum of the distribution occurs is directly related to the parameter a. For the numerical distribution $x_{n-max} = \frac{1}{5} a$, for the diameter distribution $x_{d-max} = \frac{1}{4} a$, for the surface area distribution $x_{s-max} = \frac{1}{3} a$, and for the volume distribution $x_{v-max} = \frac{1}{2} a$, provided $X > x_{max}$. Parameter a of the equation is therefore a characteristic diameter.

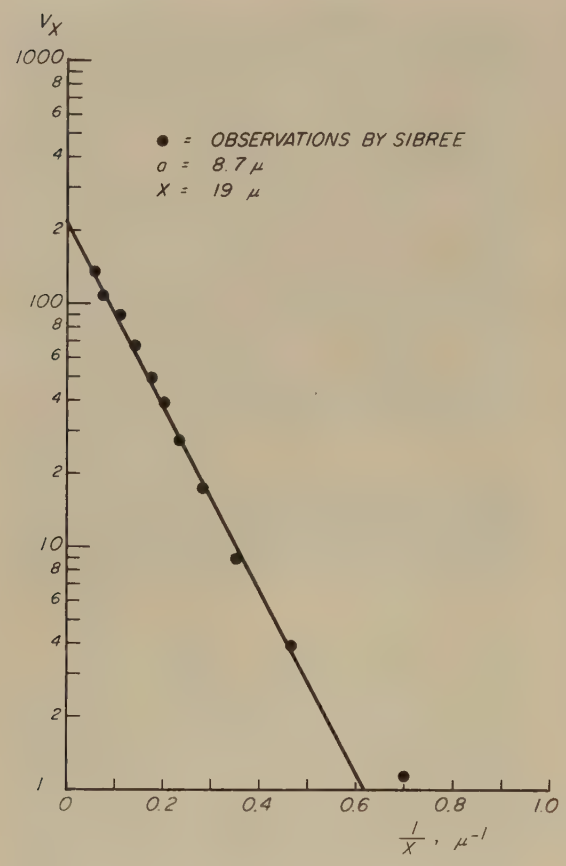


Fig. 1. Viscous paraffin in Na oleate solution

It should be observed that the parameter a may have all values from 0 to ∞. In the case where $a = \infty$ the equation represents a monodisperse system in which all globules are of diameter X.

Application of the equation to experimental data

Usually the percentage of the particles present in a sequence of diameter intervals will be known from observational data. Sometimes the percentages of the dispersed volume, present in these intervals, are given. From these data a and X can be determined graphically after [23] has been transformed to a linear relationship.

Integration of the volume distribution function [23] to an arbitrary diameter x gives the cumulative volume v_x below size x

$$v_x = V e^{\frac{a}{X} - \frac{a}{x}}. \qquad [26]$$

If the logarithm of this cumulative volume is plotted against the reciprocal of the upper boundaries of the diameter intervals a straight line

$$\ln v_x = \ln V + \frac{a}{X} - \frac{a}{x} \qquad [27]$$

results. The parameter a is calculated from the slope of this line. The intersection of the line with the logarithmic axis is used to calculate X.

If the cumulative volume is expressed as a percentage of the total volume, [27] changes to:

$$\ln v_\% = \ln \frac{v_x}{V} \cdot 100 = \ln 100 + \frac{a}{X} - \frac{a}{x}. \qquad [28]$$

The equations [27] or [28] have been applied to a great number of data from

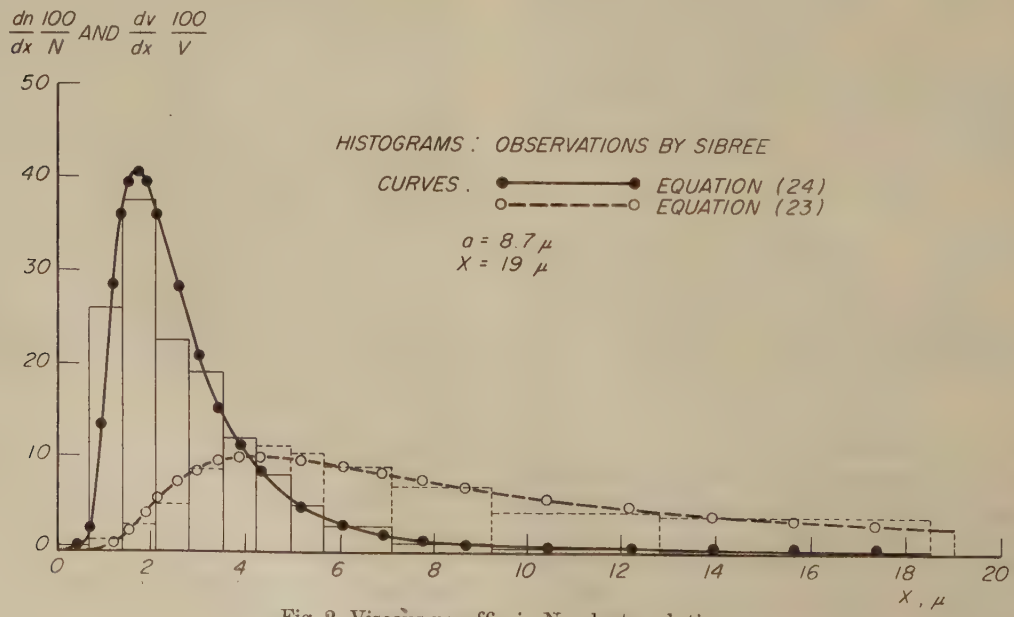


Fig. 2. Viscous paraffin in Na oleate solution

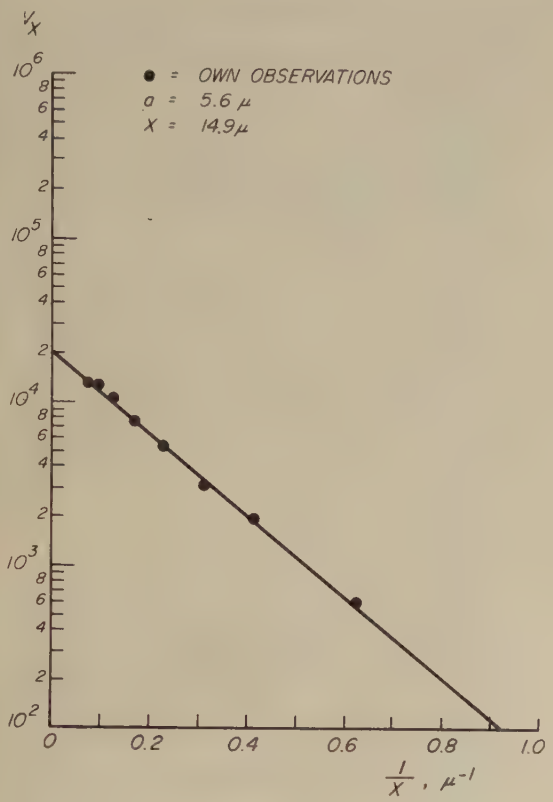


Fig. 3. Water in Schoonebeek crude oil

literature on emulsions. This work involved countings by numerous authors on oil-in-water emulsions prepared from various liquid components in a variety of apparatus. An example is given in figure 1 for the data of Sibree (13) on a paraffin-water emulsion stabilized with sodium oleate.

The experimental points are very accurately described by a straight line. From slope and point of intersection the parameters a and X have been calculated. These values have been used to compute the numerical and volumetric distribution curves which are given in figure 2, together with the histograms representing the experimental data.

A very good agreement is found between these histograms and the calculated curves. As in this case the parameter X was far greater than a, the number distribution curve was computed by means of the simplified equation [24].

As no data on the size distribution of water-in-oil emulsions were found, measurements were carried out on crude oil emulsions. The emulsions were prepared from water and crude oil by various means and in varying proportions. After dilution, photomicrographs were taken and enlarged in such a way as to give prints with a magnification of 1000. More than a thousand, but generally two to three thousand water droplets were counted and measured with a graticule. In figure 3 the straight line plot is represented for water droplets emulsified in crude oil from the Schoonebeek field (Netherlands).

The numerical and volume distribution curves, together with the histograms, are given in figure 4.

The cases in which a satisfactory agreement between theory and experiment was found are listed in table I.

Deviations from the equation were found in the measurements given in table 2.

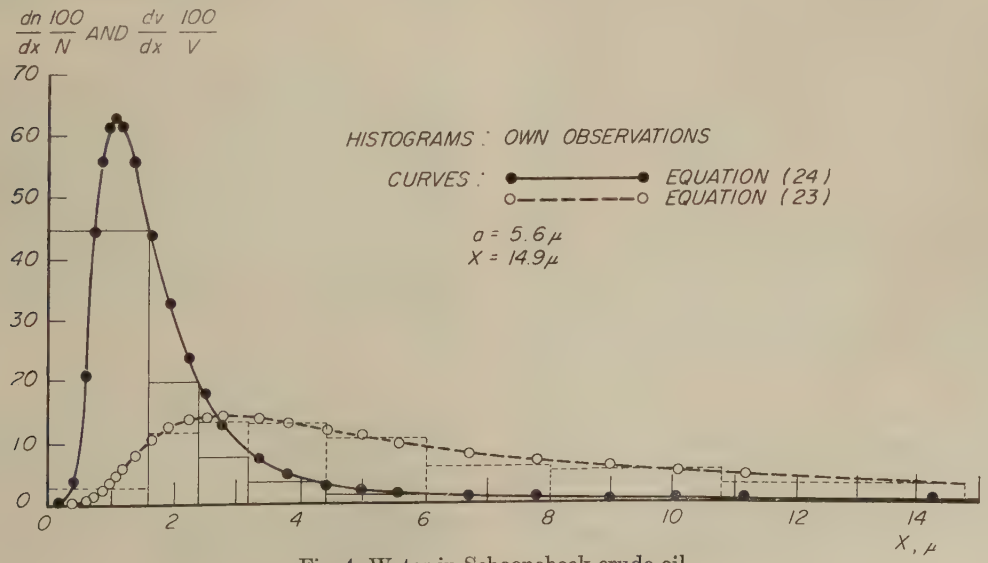


Fig. 4. Water in Schoonebeek crude oil

Table 1

Published data showing agreement with formulae

Ref.	Author(s)	Dispersed phase	Continuous phase	Method of preparation
13	Sibree	Viscous paraffin	Na oleate solution	Hurrell mill
13	Sibree	Viscous paraffin	Na oleate solution	Viscoliser
8	Cooper	Refined paraffin oil	K oleate solution	Colloid mill
5	Harkins & Beeman	Octane	Cs oleate solution	Drink mixer
2	King & Mukherjee	Olive oil	NH_4 palmitate solution	Homogenised
14	Campbell	Fat	Cow's milk	Naturally
15	Nordlund	Mercury—	Hydrosol	Mechanically
16	Rossi	Bitumen	Soap solutions	?
	Own data	Water	Crude oil	Hurrell mill

Table 2

Published data showing deviations from formulae

Ref.	Author(s)	Dispersed phase	Continuousphase	Method of preparation
15	Nordlund	Mercury—	Hydrosol	vapour condensation
15	Nordlund	Mercury—	Hydrosol	electrical disintegration
17	Sumner	oil	emulsifier solution	vapour condensation
5	Harkins & Beeman	Na-oleate solution	Stanolax (= heavy paraffin oil)	phase reversal with Al-nitrate
5	Harkins & Beeman	Stanolax (unstable emulsion)	extremely diluted Na-oleate solution	drink mixer

It could be concluded that the experimental distributions are very satisfactorily described by the new equation in those cases where the emulsions are prepared in a mixer, by shaking or in a turbulent field, i. e. in general when the emulsions are prepared by mechanical means. Deviations were found when the emulsions were prepared by phase reversal, vapour condensation or by electrical desintegration.

The new equation for the size distribution of emulsion particles thus covers a wide field of application.

Acknowledgement

The authors thank the management of the Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam for permission to publish the above results and Mr. J. Henseler for carrying out the experiments described in this paper.

List of Symbols

A = constant,
a = parameter of the equation; characteristic diameter,
α = constant,
β = constant,
D = sum of the diameters of all globules,
dd = sum of the diameters of the globules in the diameter interval from x to $x + dx$,
m = number of categories,
N = total number of globules,
n_i = number of globules in i-th category,
dn = number of globules in the diameter interval from x to $x + dx$.
v_i = number of volume elements in the i-th category,
P = probability,
p = number of volume elements in volume V,
S = total surface area of the globules,
s = surface area of a globule,
s_i = surface area of a globule in the i-th category,
ds = surface area of the globules in the diameter interval from x to $x + dx$,
V = total volume of the globules,
v = volume of a globule,
v_i = volume of a globule in the i-th category,
v_x = cumulative volume below size x,
dv = volume of the globules in the diameter interval from x to $x + dx$,
w = specific surface area of a globule,
w_i = specific surface area of a globule in the i-th category,
X = parameter of the equation; largest globule occurring,
x = variable globule diameter,
x_i = diameter of a globule in the i-th category.

Summary

A study of experimental data from the literature provided grounds for believing that the particle size distributions of emulsions can be represented by a single general size distribution equation. In the present paper this distribution equation, which contains two parameters, is derived statistically. Verification with published experimental data on several oil-in-water emulsions and with own data on water-in-oil emulsions yielded very good agreement for mechanically prepared emulsions.

Zusammenfassung

Ein Studium der experimentellen Ergebnisse aus dem Schrifttum legt nahe, daß die Teilchengrößenverteilungen von Emulsionen durch eine einzige generelle Verteilungsgleichung dargestellt werden können. Die vorliegende Arbeit gibt eine statistische Ableitung dieser Verteilungsfunktion, die zwei Parameter enthält. Die Prüfung mit veröffentlichten experimentellen Ergebnissen an verschiedenen Öl- in Wasser-Emulsionen und mit eigenen Experimenten an Wasser- in Öl-Emulsionen ergab für mechanisch präparierte Emulsionen sehr gute Übereinstimmungen.

References

1) Sumner, C. G., Clayton's: The theory of emulsions and their technical treatment (London 1954).
2) King, A. and L. N. Mukherjee, J. Soc. Chem. Ind. **58**, 243 (1939).
3) Lotzkar, H. and H. A. Anson, J. Soc. Chem. Ind. **69**, 229 (1950).
4) Jellinek, H. H. G. and H. A. Anson, J. Soc. Chem. Ind. **69**, 229 (1950).

5) Harkins, W. D. and N. Beeman, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 1674 (1929).
6) Berkman, Miss. S., J. Phys. Chem. **39**, 527(1935).
7) Harkins, W. D. and E. B. Keith, Science **59**, 463 (1924).
8) Cooper, F. A., J. Soc. Chem. Ind. **56**, 447 T (1937).
9) Rossi, C., Gazz. chim. ital. **63**, 190 (1933).
10) Dobrowsky, A., Kolloid-Z. **95**, 286 (1941).
11) Troesch, H. A., Chem. Ing. Tech. **26**, 311 (1954).
12) Schwarz, N., Proc. 3d World Petroleum Congr., 1951, Section II, p. 628.
13) Sibree, J. O., Trans. Faraday Soc. **27**, 161 (1931).
14) Campbell, M. H., Vermont Agr. Sta. Bull. **341** (1932).
15) Nordlund, I., Kolloid-Z. **26**, 121 (1920).
16) Rossi, C., 9th Congr. intern. quim. pura y apl. Madrid., II, 399 (1934).
17) Sumner, C. G., J. Phys. Chem. **37**, 279 (1933).

From the Koninklijke/Shell-Laboratorium (N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij), Amsterdam (Holland)

A New Equation for the Size Distribution of Emulsion Particles

II. Validity of the equation

By C. Bezemer and N. Schwarz

With 3 figures and 4 tables

(Eingegangen am 13. Februar 1956)

Introduction

For describing the state of dispersion of a disperse system many analytical equations – particle size distribution equations – have been proposed. Some of these expressions are empirical, others are derived on a theoretical basis. They usually contain two or more parameters.

The introduction of a new equation will only be of practical significance if it provides definite advantages over the existing ones. An objective judgement can be obtained by applying the various equations to a number of experimental distribution data and comparing the results. This procedure has been applied by Bevans (1) and by Mugele and Evans (2).

Bevans analysed the applicability of the Rosin-Rammler (R.R.), the Nukiyama-Tanasawa and the log-probability (L.P.) equations for representing spray distribution data. From the results obtained on only one experimental distribution [data by Kolupaev (3)] Bevans concluded that all three expressions fitted the experimental data with reasonable agreement, the R.R. being somewhat superior to the other two.

Mugele and Evans compared the above three distribution equations with the Upper Limit Equation, a modified log-probability equation with three parameters, on several representative sets of sprays. They concluded that the Upper Limit Equation gives the proper trend in all cases, as well as a good quantitative fit. The other equations were found to fit well in some cases and poorly in others. Of these equations the R.R. fits better than the L.P., which in turn is to be preferred to the Nukiyama-Tanasawa equation.

In this paper the validity of the new equation*) proposed by the present authors in Part I will be judged by means of published size frequency data on emulsion particles and compared with other distribution equations. This comparison will be limited to equations containing two parameters, for which the two best equations have been chosen, viz. the R.R. and the L.P.. Both equations are well-known and, though the R.R. was developed for the size distributions of powders, they are generally applied to all types of disperse systems.

Procedure of judgement and comparison

The validity of a distribution equation can be judged by means of the following two criteria:

A. the goodness of fit,
B. the agreement of average diameters.

Re A

Each of the equations is written in a linear form. The experimental distribution data are plotted accordingly and the "best" straight line is drawn through the points. The goodness of fit is now considered a measure of the validity of the equation. From the line the parameters of the equation are also determined.

The transformation into a straight line and the calculation of the parameters is different

*) This equation is here referred to as the "A.D.E." (Amsterdam Distribution Equation).

for the A.D.E., R.R. and L.P., and is reviewed below.

A.D.E.: Integration of the volume distribution function (Part I, equation [23])

$$dv \cdot \frac{100}{V} = 100 \frac{a}{x^2} e^{\frac{a}{X} - \frac{a}{x}} dx \qquad [1]$$

to an arbitrary diameter x gives the cumulative volume below size x expressed as a percentage of the total volume

$$v_{\%} = 100\, e^{\frac{a}{X} - \frac{a}{x}}, \text{ or} \qquad [2]$$

$$\ln v_{\%} = \ln 100 + \frac{a}{X} - \frac{a}{x}. \qquad [3]$$

The parameter a (size parameter) is calculated from the slope of the straight line in the plot of $\ln v_{\%}$ against $\frac{1}{x}$. The intersection of the line with the logarithmic axis is used to calculate X (largest droplet diameter).

R.R.: The volume distribution

$$R = 100 - v_{\%} = 100\, e^{-\left(\frac{x}{a}\right)^{\delta}}, \qquad [4]$$

(where R is the cumulative volume oversize, expressed as a percentage of the total volume) is transformed into

$$\ln \ln \frac{100}{R} = \delta \ln \frac{x}{a}. \qquad [5]$$

If $\frac{100}{R}$ on a log-log scale is plotted against x on a log scale, a straight line results. The parameter δ (distribution parameter) is obtained from the slope of the line. The parameter a (size parameter) is the value of the diameter for which

$$\frac{100}{R} = e = 2.72 \quad (R = 36.8\%;\ v_{\%} = 63.2\%)$$

and can be read directly from the graph.

L.P.: To plot this equation, which reads

$$v_{\%} = \frac{100}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{y\delta} e^{-U^2} dU, \quad \text{where } y = \ln \frac{x}{a} \qquad [6]$$

(δ = distribution parameter, a = size parameter), log-probability paper is used. A straight line results if $v_{\%}$ on the probability axis is plotted against x on a logarithmic axis. The parameters are determined from the straight line by reading off x_{50} and x_{90} (i.e. the values of x for $v_{\%} = 50$ and $v_{\%} = 90$, respectively). It can be shown that

$$a = x_{50} \quad \text{and} \quad \delta = \frac{0.394}{\log \frac{x_{90}}{x_{50}}}. \qquad [7]$$

Re B

For many practical applications (2) it is desirable to work with average drop diameters rather than with the parameters of a size distribution equation. An average diameter can be defined in a number of different ways. For example, one of the average diameters ($\bar{x}_{32}$) of a polydisperse emulsion is defined as the droplet diameter of a monodisperse emulsion with a ratio of total volume and total surface area equal to that of the polydisperse emulsion. In this way the following six average diameters can be defined:

$$\left.\begin{aligned} &\bar{x}_{10}\colon \frac{D_p}{N_p} = \frac{D_m}{N_m};\ \bar{x}_{20}\colon \frac{S_p}{N_p} = \frac{S_m}{N_m};\ \bar{x}_{30}\colon \frac{V_p}{N_p} = \frac{V_m}{N_m};\\ &\bar{x}_{21}\colon \frac{S_p}{D_p} = \frac{S_m}{D_m};\ \bar{x}_{31}\colon \frac{V_p}{D_p} = \frac{V_m}{D_m};\ \bar{x}_{32}\colon \frac{V_p}{S_p} = \frac{V_m}{S_m}, \end{aligned}\right\} [8]$$

where N = total number of droplets,
D = sum of the diameters of the droplets,
S = total surface area of the droplets,
V = total volume of the droplets.

The indices p and m refer to the polydisperse and the monodisperse emulsion respectively.

The equation must enable the various average diameters to be conveniently calculated from its parameters, and the averages as calculated from the equation must be in good agreement with those computed directly from the experimental data.

The two criteria A and B are not mutually independent. An ideal fit should give complete agreement of experimental with calculated average diameters. However, an apparently good fit need not necessarily guarantee a good agreement between the averages. This can be explained by the fact that, because of the way of plotting, a better fit is suggested than in reality exists.

On the other hand, it should be stressed that it is also not possible to draw a conclusion with respect to the validity of a distribution law from a good agreement between averages alone, without considering the goodness of fit.

Calculation of the average diameters

From [8] the values of the average diameters, expressed in N, D, S and V can be calculated. The results are given in Table I, column I.

The formulae for the computation from experimental data follow directly from those of column I and are given in column II. Finally in column III the average diameters, expressed in the parameters a and X of the

Table I
Average diameters

Average diameter	I Values expressed in N, D, S and V	II Calculation from experimental data	III Calculation from the parameters of the A.D.E.
$\bar{x}_{10}$	$\frac{D}{N}$	$\frac{\Sigma x_i n_i}{\Sigma n_i}$	$\frac{a}{3}\frac{1+\frac{a}{X}+\frac{a^2}{2X^2}}{1+\frac{a}{X}+\frac{a^2}{2X^2}+\frac{a^3}{6X^3}}$
$\bar{x}_{20}$	$\sqrt{\frac{S}{\pi N}}$	$\sqrt{\frac{\Sigma x_i^2 n_i}{\Sigma n_i}}$	$a\sqrt{\frac{1}{6}\frac{1+\frac{a}{X}}{1+\frac{a}{X}+\frac{a^2}{2X^2}+\frac{a^3}{6X^3}}}$
$\bar{x}_{30}$	$\sqrt[3]{\frac{6V}{\pi N}}$	$\sqrt[3]{\frac{\Sigma x_i^3 n_i}{\Sigma n_i}}$	$a\sqrt[3]{\frac{1}{6}\frac{1}{1+\frac{a}{X}+\frac{a^2}{2X^2}+\frac{a^3}{6X^3}}}$
$\bar{x}_{21}$	$\frac{S}{\pi D}$	$\frac{\Sigma x_i^2 n_i}{\Sigma x_i n_i}$	$\frac{a}{2}\frac{1+\frac{a}{X}}{1+\frac{a}{X}+\frac{a^2}{2X^2}}$
$\bar{x}_{31}$	$\sqrt{\frac{6V}{\pi D}}$	$\sqrt{\frac{\Sigma x_i^3 n_i}{\Sigma x_i n_i}}$	$a\sqrt{\frac{1}{2}\frac{1}{1+\frac{a}{X}+\frac{a^2}{2X^2}}}$
$\bar{x}_{32}$	$\frac{6V}{S}$	$\frac{\Sigma x_i^3 n_i}{\Sigma x_i^2 n_i}$	$\frac{a}{1+\frac{a}{X}}$
General $\bar{x}_{pq}$		$\sqrt[p-q]{\frac{\Sigma x_i^p n_i}{\Sigma x_i^q n_i}}$	$a\sqrt[p-q]{\frac{(3-p)!\sum_{k=0}^{3-p}\frac{1}{k!}\left(\frac{a}{X}\right)^k}{(3-q)!\sum_{k=0}^{3-q}\frac{1}{k!}\left(\frac{a}{X}\right)^k}}$ $p=1,2,3$ $q=0,1,2$ $p>q$

A.D.E., are given (see equations 20, 21, 22 and 23 of Part I).

The general equation for the average diameters, expressed in the parameters a and δ of the R.R. is:

$$\bar{x}_{pq} = a\sqrt[p-q]{\frac{\Gamma\left(\frac{p-3}{\delta}+1\right)}{\Gamma\left(\frac{q-3}{\delta}+1\right)}} \quad \left\{\begin{matrix} p=1,2,3 \\ q=0,1,2 \\ p>q \end{matrix}\right\}, \quad [9]$$

whereas that expressed in the parameters a and δ of the L.P. reads:

$$\bar{x}_{pq} = a\, e^{\frac{p+q-6}{4\delta^2}} \quad \left\{\begin{matrix} p=1,2,3 \\ q=0,1,2 \\ p>q \end{matrix}\right\}. \quad [10]$$

As a consequence of the general relation

$$\bar{x}_{pq}^{p-q} = \frac{\bar{x}_{pc}^{p-c}}{\bar{x}_{qc}^{q-c}} \quad [11]$$

there exist three relations between the six average diameters, e.g.

$$\begin{aligned} \bar{x}_{20}^2 &= \bar{x}_{10}\cdot\bar{x}_{21} \\ \bar{x}_{30}^3 &= \bar{x}_{10}\cdot\bar{x}_{21}\cdot\bar{x}_{32} \\ \bar{x}_{31}^2 &= \bar{x}_{21}\cdot\bar{x}_{32} \end{aligned} \quad [12]$$

so that only three of them are independent of each other. In general $\bar{x}_{10}$, $\bar{x}_{21}$ and $\bar{x}_{32}$ are calculated from the parameters of an equation whilst [12] is used to find $\bar{x}_{20}$, $\bar{x}_{30}$ and $\bar{x}_{31}$.

Analysis of published size frequency data

Experimental distribution data on two classes of emulsions, "stable" and "unstable", were analysed.

I. Stable emulsions

Data published by Sibree (4), Cooper (5), King and Mukherjee (6) and Rossi (7) for oil-in-water emulsions prepared by mechani-

cal means (particle diameter 0–10 μ and $1.5 < \bar{x}_{32} < 3.5\ \mu$) have been submitted to the criteria described above.

No great differences were found between the three distribution equations (A.D.E., R.R. and L.P.) with respect to the goodness of fit.

The average diameters were calculated from the values of the parameters and directly from the experimental data.

The results are tabulated below:

Table II (units: μ)

Observations by:	Method	a	δ	X	$\bar{x}_{10}$	$\bar{x}_{20}$	$\bar{x}_{21}$	$\bar{x}_{30}$	$\bar{x}_{31}$	$\bar{x}_{32}$
	Exp.			7.8	0.93	1.10	1.31	1.35	1.63	2.03
	A.D.E.	2.8		7.8	0.93	1.11	1.33	1.37	1.66	2.06
Sibree (4)	R.R.	3.5	1.65		—	—	—	—	—	1.55
	L.P.	2.54	1.02		0.77	0.97	1.24	1.24	1.57	2.00
	Exp.			4.0	0.94	1.11	1.32	1.29	1.51	1.72
	A.D.E.	3.2		3.6	1.01	1.16	1.32	1.31	1.49	1.69
Cooper (5)	R.R.	2.35	2.67		—	—	0.95	—	1.24	1.64
	L.P.	1.97	1.46		1.10	1.24	1.39	1.39	1.56	1.75
	Exp.			10.0	1.61	1.94	2.33	2.30	2.75	3.24
	A.D.E.	5.0		9.3	1.64	1.93	2.28	2.30	2.72	3.25
King and Mukherjee (6)	R.R.	4.35	2.89		—	—	2.06	—	2.55	3.16
	L.P.	3.72	1.35		1.87	2.14	2.46	2.46	2.83	3.24
	Exp.			8.0	1.57	1.87	2.23	2.06	2.44	2.68
	A.D.E.	4.5		6.25	1.46	1.69	1.96	1.96	2.26	2.61
Rossi (7)	R.R.	3.82	2.20		—	—	0.59	—	1.18	2.34
	L.P.	3.10	1.39		1.63	1.85	2.10	2.10	2.40	2.72

From this table it appears that great differences may be found between the experimental average diameters and those calculated from the parameters of an equation. For the A.D.E. the agreement is excellent in the first three cases, but in the last case (observations by Rossi) the deviations are somewhat greater. Here the L.P. (which in general gives satisfactory results) shows the best agreement.

The values calculated from the parameters of the R.R. are far less satisfactory. Many of the average diameters could, in fact, not be calculated at all. From [9] it follows that for $\delta < 1$ none of the averages, for $1 < \delta < 2$ only $\bar{x}_{32}$, for $2 < \delta < 3$ only $\bar{x}_{32}$, $\bar{x}_{31}$ and $\bar{x}_{21}$ and for $\delta > 3$ all six averages can be calculated. However, a value of $\delta \approx 4$ is required in order to obtain a satisfactory agreement.

II. Unstable emulsions in turbulent fields (range particle diameters 0—1300 μ; $200 < \bar{x}_{32} < 400\ \mu$)

Clay (8) pumped various unstable water-in-oil and oil-in-water emulsions through a circuit at a rate corresponding to a Reynolds number in the order of 100,000, with a view to investigating the mechanism of emulsification in a turbulent field. The state of dispersion was determined by directly photographing the emulsion in turbulent motion by means of a special optical device. A considerable and unsystematic scattering is observed in the results of the eight experiments analysed [(8), Figure 10], which suggests that Clay's experimental difficulties have given rise to a limited accuracy of measurement. It could be concluded that the "goodness of fit" is about equal for the three distribution equations investigated. The straight line plots for Clay's experiment No. 10–6 are given in Figures 1, 2 and 3 of the present paper.

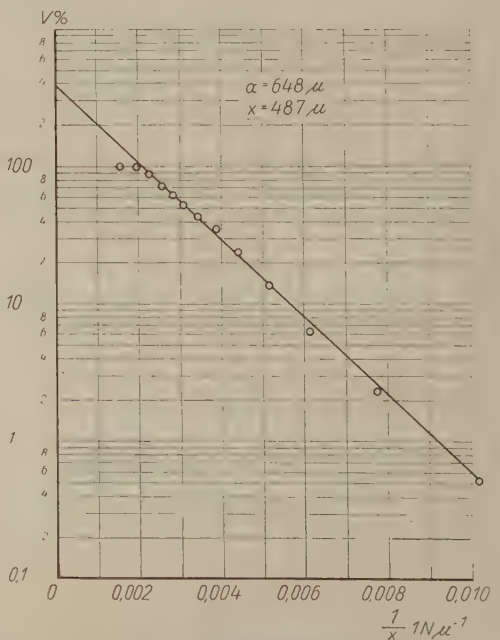


Fig. 1. A.D.E. analysis of Clay's data (Clay p. 863, Fig. 10-6)

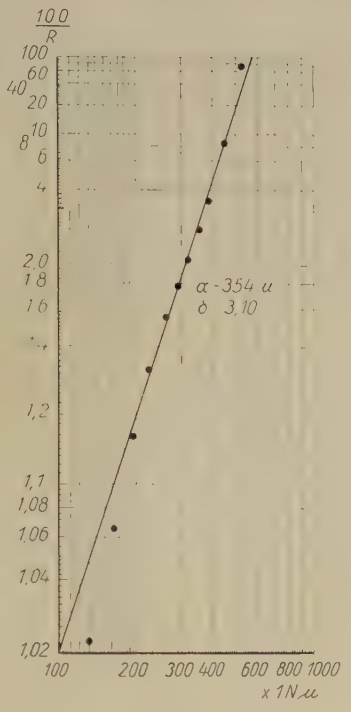


Fig. 2. R.R. analysis of Clay's data (Clay p. 863, Fig. 10–6)

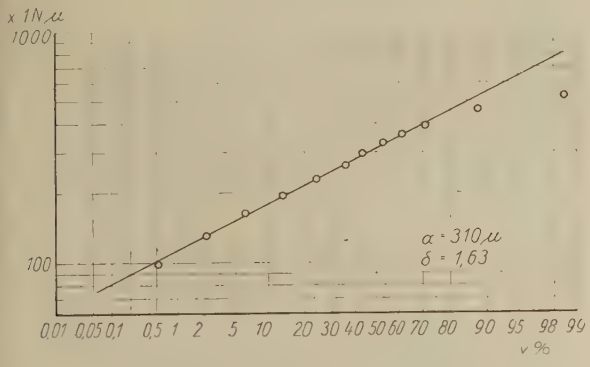


Fig. 3. L.P. analysis of Clay's data (Clay p. 863, Fig. 10–6)

The parameters of the equations as calculated from the plots are given in Table III.

Table III

Graph in Clay's paper	A.D.E.		Diameter largest droplet measured (μ)	R.R		L.P.	
	$a(\mu)$	$X(\mu)$		$a(\mu)$	δ	$a(\mu)$	δ
10–1	628	1070	1040	584	2.32	482	1.18
10–2	558	575	780	366	3.28	310	1.52
10–3	406	390	423	269	3.16	223	1.62
10–4	808	710	1040	490	3.14	390	1.82
10–5	346	1360	1300	488	1.31	405	1.17
10–6	648	487	650	354	3.10	310	1.63
10–7	522	322	358	249	4.58	238	3.60
10–8	698	409	455	318	4.0	270	1.83

With respect to the average diameters (Table IV), the best agreement between experimental and calculated averages is found for $\bar{x}_{32}$, where this agreement is good for the three equations (excepting No. 10–5). Thus, if in a special field of application the Sauter mean diameter ($\bar{x}_{32}$) is the only average that is of importance, either of the three equations may be applied.

Again it is clearly demonstrated that a successful calculation of average diameters from the R.R. requires $\delta \gg 3$. This limits the applicability of R.R. to a large extent. According to Table IV good agreement with the experimental values of the averages was obtained only in Nos. 10–7 and 10–8, where $\delta = 4.58$ and 4.0 respectively. In the other examples δ was < 3.3, in some cases even < 3.

The A.D.E. and the L.P. give far better results in this respect than R.R. (excepting No. 10–8). The agreement of the A.D.E. is excellent for Nos. 10–1, 10–3, 10–6 and 10–7, fairly good for No. 10–2 and insufficient for Nos. 10–4, 10–5 and 10–8. In the case of the L.P. the agreement is excellent for No. 10–1, fairly good for Nos. 10–2 and 10–3, but insufficient for the others.

In general the results obtained with the A.D.E. are better than those found with the L.P., which in its turn is far better than the R.R..

The parameter X of the A.D.E., as found from the straight line plots, can be compared with the diameter of the largest droplet measured (see table III). A fairly good agreement is generally found, deviations being caused by the very small number of droplets counted in the diameter intervals approaching X. Under such conditions statistics must be applied extremely carefully.

Summarizing, it may be concluded that the new equation describes the particle size distributions of emulsions prepared by mechanical means very satisfactorily. The equation is based on theoretical considerations and contains only two parameters, which can be derived in a straightforward way from a linear plot. The various average diameters can easily be calculated from the parameters of the equation. As compared with two other widely employed distribution equations the new equation gives better agreement between calculated and experimental average diameters. For describing mechanically prepared emulsions the new equation hence

Table IV (units: μ)

	Graph in Clay's paper	10–1	10–2	10–3	10–4	10–5	10–6	10–7	10–8
	Exp.	201	156	129	195	202	192	176	156
	A.D.E.	205	175	126	247	115	192	179	194
$\bar{x}_{10}$	R.R.	—	74	30	52	—	28	152	156
	L.P.	196	181	139	268	162	120	216	186
	Exp.	238	186	143	241	222	212	188	185
$\bar{x}_{20}$	A.D.E.	241	198	142	276	139	213	188	210
	R.R.	—	128	67	117	—	72	168	185
	L.P.	235	202	153	289	195	145	220	201
	Exp.	282	223	159	297	247	233	201	219
$\bar{x}_{21}$	A.D.E.	284	225	160	310	169	235	198	227
	R.R.	142	220	147	265	—	188	185	220
	L.P.	281	224	168	311	234	176	225	216
	Exp.	283	215	159	279	253	231	196	207
$\bar{x}_{30}$	A.D.E.	284	223	158	306	175	232	195	225
	R.R.	—	166	100	173	—	113	179	207
	L.P.	281	224	168	311	234	176	225	216
	Exp.	335	252	176	334	284	254	207	239
$\bar{x}_{31}$	A.D.E.	335	252	178	342	215	256	205	242
	R.R.	231	248	173	312	—	171	195	239
	L.P.	336	250	184	336	281	212	229	233
	Exp.	398	286	196	375	327	278	213	260
$\bar{x}_{32}$	A.D.E.	395	283	198	378	274	278	213	258
	R.R.	376	280	203	369	127	265	205	260
	L.P.	403	278	203	362	337	257	233	251

appears to be preferable to other distribution equations containing two parameters.

Acknowledgement

The authors wish to thank the Management of the Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam, for permission to publish this paper and Messrs. J. Henseler, A. Maltha and W. de Ruiter for their assistance in collecting and calculating the data.

List of Symbols

a = size parameter in the distribution equations [1], [4] and [6],
D = sum of the diameters of all droplets,
δ = distribution parameter in the equations [4] and [6],
n_i = number of droplets in the i-th diameter interval,
N = total number of droplets,
R = cumulative volume percentage over size x,
S = total surface area of the droplets,
$v_{\%}$ = cumulative volume percentage below size x,
dv = volume of the droplets in the diameter interval from x to $x + dx$,
V = total volume of the droplets,
x = variable droplet diameter,
x_i = diameter of a droplet in the i-th diameter interval,
$\bar{x}_{pq}$ = average droplet diameter,
X = parameter of equation [1]; largest droplet diameter.

Summary

In the preceding paper a new size distribution equation for emulsion particles was introduced. Though a very good agreement between theory and experiment was found for mechanically prepared emulsions, it was felt desirable to examine critically the limits of its validity. This is done in the present paper with the aid of experimental data from the literature on size distributions of emulsion particles. Two distinct criteria, both of which must be fulfilled, are formulated and applied in judging the validity of the new equation. A comparison with two other well-known distribution equations, viz. the log-probability and the Rosin-Rammler equation, showed that the new equation is to be preferred for representing experimental size distributions of emulsion particles.

Zusammenfassung

In der vorangehenden Arbeit wurde eine neue Teilchengrößen-Verteilungsgleichung für Emulsionen eingeführt. Obwohl für mechanisch präparierte Emulsionen sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment vorliegt, schien es wünschenswert, die Gültigkeitsgrenzen kritisch zu prüfen. Dies geschieht in der vorliegenden Arbeit an Hand von experimentellen Daten aus der Literatur. Zwei wesentliche Kriterien, die beide erfüllt sein müssen, werden formuliert und zur Beurteilung der Gültigkeit der neuen Gleichung angewendet. Ein Vergleich mit zwei anderen bekannten Teilchengrößen-Gleichungen, der logarithmisch-normalen Gleichung und der Gleichung von Rosin und Rammler, zeigt, daß die neue Gleichung für die Darstellung der experimentellen Teilchengrößenverteilungen bei Emulsionen vorzuziehen ist.

References

1) Bevans, R. S., Conference on fuel sprays (Michigan 1949).
2) Mugele, R. A. & H. D. Evans, Ind. Eng. Chem. **43**, 1317 (1951).
3) Kolupaev, P. G., Sc. D. Thesis, Chem. Eng. Mass. Inst. Technol. (Cambridge/Mass. 1941).
4) Sibree, J. O., Trans. Faraday Soc. **27**, 161 (1931).

5) Cooper, F. A., J. Soc. Chem. Ind. **56**, 447T (1937).
6) King, A. and L. N. Mukherjee, J. Soc. Chem. Ind. **58**, 243 (1939).
7) Rossi, C., 9th Congr. intern. quim. pura y apl. Madrid, II, 399 (1934).
8) Clay, P. H., Proc. Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap. **43**, 863 (1940).

Diskussion

E. Manegold (Höxter i. W.): Das „Neue Verteilungsgesetz" ist de facto eine „Neue Verteilungsformel" für die Tröpfchengröße in Emulsionen, die anscheinend aber einen größeren physikalischen Inhalt besitzt als die bislang üblichen Verteilungsformeln.

J.L. von Eichborn (z. Z. Essen): Das versuchsweise auch für Zerteilung von Flüssigkeiten, und zwar, wie mir bisher bekannt, mit einem beschränkten Erfolg bei Versprühungen oder Zerstäubungen in Luft, zur Beschreibung des Tropfengrößenspektrums benutzte Rosin-Rammlersche Verteilungsgesetz ist zunächst ein rein empirisches. Immerhin war es ein gewisser Erfolg von O. Theimer in Zusammenarbeit mit G. F. Hüttig seinen Konstanten mit Hilfe sehr allgemeiner statistisch mechanischer Ansätze einen physikalischen Sinn zu geben. Erfolgreicher war bei Zerstäubungen in Luft teilweise Anwendung des Gaußschen Verteilungs-Koordinatennetzes zur Beschreibung (Steiger, Z. Aerosolforschg. **1955**).

In Fällen, in denen diese mathematische Darstellung versagte, indem z. B. zwei Häufigkeitsmaxima auftraten, bei Nebeln, ist zu vermuten, daß zwei Kollektivs, und zwar eines durch Zerstäubung (Dispergierung). eines durch Kondensation entstanden, vorliegen. Von G. F. Hüttig, Graz, ist neuerdings auch so etwas bei Emulsionen gefunden worden. Es ist sehr zu begrüßen, daß nun auch an Emulsionen systematische Untersuchungen des Verteilungsgesetzes beginnen. Ich möchte fragen, ob unter bestimmten Umständen hier vielleicht auch das Analogon zu Kondensation, d. h. Wachsen aus übersättigter gegenseitiger molekularer Lösung der zwei flüssigen Phasen möglich ist. Denn absolute gegenseitige „Nichtmischbarkeit" gibt es ja nicht. Auch ist Mischbarkeit wie die „Verdampfbarkeit" von der Temperatur abhängig.

H. Lissner (Freiberg i. Sa.): Es sei darauf aufmerksam gemacht, daß die Rosin-Rammler-Formel nicht für Emulsionen, sondern feste Zerkleinerungsprodukte aufgestellt ist. Bei Emulsionen scheinen andere Verhältnisse vorzuliegen.

Aus der Wissenschaftlichen Abteilung der Membranfilter-Gesellschaft, Sartorius-Werke A.G. & Co., Göttingen

Aerosolfiltration mit Hilfe von Membranfiltern

Von K. H. Maier

Mit 5 Abbildungen (darunter 1 farbige) und 3 Tabellen

(Eingegangen am 12. November 1955)

Die Staubluft-Untersuchung beschäftigt sich mit der Erfassung und Bewertung von Proben feinverteilter Stoffe in der Atemluft. Zumindest soweit es das Gebiet der Feinstäube betrifft, liegen die Teilchengrößen in der Klasse kolloider Abmessungen – oder greifen in diese über – und unterliegen damit den Gesetzmäßigkeiten des feinteiligen Zustandes[1]).

Als Beispiel aus der Praxis der Luftuntersuchung soll hier über ein neueres Untersuchungs- und Staubmeßverfahren mit Hilfe von Membranfiltern berichtet werden, und zwar im wesentlichen auf Grund der Erfahrungen, die damit im Bergbau gemacht werden konnten. Die im weiteren mitgeteilten Einzelheiten gehen auf sehr eingehende Untersuchungen zurück, die von der Bergbau A.G., Zeche Ewald König-Ludwig, Herten, und dem Silikose-Forschungsinstitut, Bochum, in Zusammenarbeit mit der Membranfilter-Gesellschaft in einer fast dreijährigen Entwicklungsarbeit durchgeführt wurden.

Die Gründe, die notwendigen Erfahrungen für diese neue Methode gerade auf dem Gebiet des Bergbaus zu erwerben, waren verschiedener Art. Es war hierfür selbstverständlich mit entscheidend, daß die Staubuntersuchung als Grundlage der Staubbekämpfung eine Aufgabe von höchster praktischer Bedeutung ist. Die Silikose als Berufskrankheit ist ebenso sehr ein menschliches wie auch wirtschaftliches Problem von größter Wichtigkeit. Die Silikose-Rente ist heute ein echter Kostenanteil der Kohleförderung. Es besteht daher auch ein entsprechendes Interesse daran, den Staubanfall im Zusammenhang mit den einzelnen Arbeitsvorgängen der Förderung in dem weit verzweigten System von Gängen und Stollen unter Tage unter Kontrolle zu bringen. Diese systematische Untersuchung in einem geschlossenen durchströmten System hat andererseits etwas von einem ins Riesige gesteigerten Laboratoriumsversuch an sich.

Im Verlauf dieser Untersuchungen konnte sowohl unter Tage als auch im Laboratorium

[1]) Mit der Untersuchung oder auch technischen Anwendung solcher Aerosole beschäftigen sich aus der praktischen Notwendigkeit heraus eine Anzahl von Arbeitsgruppen, deren Angehörige aus den verschiedensten Disziplinen kommen, darunter Ingenieure, Mediziner, Hygieniker, Meteorologen usw. Die einzelnen Gruppen selbst stehen nur in lockerer Verbindung untereinander, so daß von einem intensiven Erfahrungsaustausch in keiner Weise gesprochen werden kann. Ganz und gar fehlt eine Institution, die diese Zweckforschungsstellen bei der Lösung von Aufgaben unterstützt, die in das Gebiet der Grundlagenforschung gehören. Diese Grundlagen sind aber ganz primär kolloidwissenschaftlicher Art.

ein sehr breites Unterlagenmaterial für die Eignung von Membranfiltern zur Staubuntersuchung und insbesondere für die Zwecke der Betriebskontrolle im Bergbau gewonnen werden. Auf Grund dieser Erfahrungen wird die Membranfilter-Methode heute im Bergbau als ein Verfahren angesehen, das als Staubmeßverfahren besser geeignet ist als bisher benutzte Methoden.

Zu Beginn dieser Entwicklung wurde von einer interessierten Stelle im Gespräch die Frage aufgeworfen: Warum überhaupt ein neues Meßverfahren? Die Antwort auf diese Frage sei durch die folgende Tabelle und die Beurteilung der wiedergegebenen Werte gegeben.

Tabelle 1
Vergleich der Teilchenzahlen für Feinstäube mit verschiedenen Geräten

Gerät	Prinzip	Teilchenzahl (5–0,5 μ) Mittelwerte
Membranfilter-Methode	Filterprinzip direkte Auswertung	100%
Thermal-Präzipitator	Aufprall im thermischen Feld direkte Auswertung	102%
Konimeter	Aufschleudern durch Druck direkte Auswertung	210%
Gothe-Gerät	Filterprinzip indirekte Auswertung	370%
Scrubber	Auswaschen indirekte Auswertung	910%

Diese Tabelle zeigt die Werte für Teilchenzahlen der Fraktion von 5–0,5 μ, der sogenannten lungengängigen und silikoseerzeugenden Anteile, und nur diese interessieren in diesem Zusammenhang. Die Teilchenzahlenwerte wurden unter im übrigen völlig gleichwertigen Bedingungen erhalten. Die Werte nach der Membranfilter-Methode werden zum Vergleich mit 100% eingesetzt. Die Übereinstimmung dieser Werte mit den Ergebnissen des Thermal-Präzipitators spricht durchaus für die Richtigkeit des Membranfilter-Befundes. Der Thermal-Präzipitator wurde bisher nach allgemeiner Ansicht als das zuverlässigste Meßprinzip angesehen. Wegen der Umständlichkeit der Messung scheidet dieses Gerät jedoch für die Betriebskontrolle aus. Es ist auch kein Zufall, daß die Methoden, die eine direkte Auswertung des Staubflecks gestatten, miteinander identisch sind und im Vergleich auffallend niedrige Zahlen zeigen[2]).

Die Divergenz der mit den verschiedenen Meßgeräten erzielten Ergebnisse zeigt die Unzulänglichkeit der bisherigen Meßmethoden und begründet sehr wohl die Entwicklung eines neuen Verfahrens. Wir sind auf Grund der bisherigen Erfahrungen der Ansicht, daß die erwähnten Divergenzen auf Veränderungen in der Kornfraktion durch die Behandlung des Staubes im Meßverfahren selbst zurückgehen.

Besonders deutlich kommt dies bei den Geräten zum Ausdruck, denen eine indirekte Auswertung zugrunde liegt, dem Gothe-Gerät und Scrubber. Die erhöhten Teilchenzahlen müssen hierbei auf die Zerstörung von Staubteilchen oder Teilchen-Agglomerationen durch Behandlung mit Flüssigkeiten zum Ausspülen oder Auffangen zurückgeführt werden.

Auch die Methode des Aufschleuderns auf eine Prallfläche, wie dies beim Konimeter geschieht, führt augenscheinlich zu einer Aggregatzerstörung.

Das Ziel jeder Staubuntersuchung muß darauf gerichtet sein, die Teilchen in gleichem Zustand, wie sie in der Schwebeverteilung in der Luft vorliegen, wiederzugeben. Die Membranfilter-Methode scheint in Verbindung mit der unmittelbaren Auswertung der Teilchenabscheidung dieser Forderung besonders weit entgegenzukommen.

Neben der Möglichkeit der unmittelbaren Auswertung der Staubprobe auf der Filterfläche selbst zeichnet sich das Membranfilter-Verfahren durch seine einfachen übersichtlichen Voraussetzungen bei der Sammlung der Probe aus. Zur Durchführung wird durch das durchströmbare Filter eine Staubluftmenge gesaugt, die einer günstig auswertbaren Belegung der Filterfläche entspricht. Durch Variation der Ansaugzeit oder des Filtrationsdruckes kann die angereicherte Staubmenge im Rahmen der praktischen Möglichkeiten fast beliebig eingestellt werden. Diese Sachlage macht die Methode weitgehend unabhängig von der jeweils vorliegenden Feststoffkonzentration.

Zur Erläuterung der technischen Daten wird es notwendig sein, zunächst einige Materialeigenschaften der für die Luftuntersuchung in Betracht kommenden Filter näher zu charakterisieren.

Die Tabelle 2 gibt einen Überblick über den Feinheitsgrad und die Verteilung der Porendurchmesser von Membranfiltern. Für

[2]) Verwendet wurden bisher im Bergbau zur Kontrolle das Tyndallometer, dessen Meßprinzip keine Aussage über Teilchengrößen und Qualität zuläßt, in Kombination mit dem Konimeter – zur Unterscheidung von Kohle und Berganteil.

Tabelle 2

Filtrationszeit in sec	2 r max.	2 r min.	gr. Hfgk.	2 R	Stat. Mittelwert
3	950 mμ	400 mμ	400–600 mμ	600	600
5	750 mμ	250 mμ	250–500 mμ	500	450
10	500 mμ	200 mμ	200–400 mμ	300	300
15–20	400 mμ	200 mμ	200–300 mμ	220	230
20–30	300 mμ	150 mμ	150–230 mμ	150	200
40–60	200 mμ	120 mμ	120–160 mμ	100	145
60–80	200 mμ	100 mμ	100–125 mμ	ca. 70–80	110

die Zwecke der Luftuntersuchung kommen normalerweise die ersten vier gezeigten Typen in Betracht. Aus besonderen Gründen hat man bisher Membranfilter mittel, Gruppe 4, hierfür bevorzugt. Die größte Häufigkeit der Porenverteilung liegt hierbei zwischen 200–300 Millimikron. Wie bereits erwähnt wurde, handelt es sich bei den Bergbaustäuben vorwiegend um die Kennzeichnung der Kornfraktion von 5–0,5 μ, also um eine Größenordnung, die gerade noch mit lichtoptischen Mitteln unter Ausnutzung aller Möglichkeiten genügend differenziert werden kann. Zur Frage der zuverlässigen Zurückhaltung der Teilchengrößen sei darauf hingewiesen, daß die quantitative Abscheidung aus folgenden Gründen sichergestellt erscheint.

Der Feinheitsgrad der Porosität liegt noch unterhalb der zu erfassenden Teilchengrößen.

Die Abscheidung erfolgt ganz überwiegend an der Oberfläche des Filters, woran eine gewisse elektrostatische Aufladung während des Filtrationsvorgangs beteiligt ist.

Die durchgeführten Kontrollversuche unter Nachschaltung eines zweiten Filters haben bisher keinerlei Anhaltspunkte für eine Durchdringung der Membran erbracht.

In der Abb. 1 wird die Oberfläche eines Membranfilters grob gezeigt. Es handelt sich um eine elektronenoptische Aufnahme geringer Vergrößerung (2000fach), die nach dem Kohlehülleverfahren hergestellt wurde. Die Abbildung vermittelt einen Eindruck von der gleichmäßigen und dichten Feinporosität der Membranfläche.

Die folgende Tabelle 3 zeigt die Durchlässigkeit des Filtermaterials gegenüber Luft bei verschiedenen Saugdrucken, bezogen auf eine Fläche von 100 cm² in lit/min. Bei den im Bergbau vorliegenden fast immer hohen Staubkonzentrationen genügen relativ kleine Luftmengen für die Auswertung der Staubproben (ca. 1 lit Staubluft/cm² Fläche). Man kann sich daher auch auf kleine Saugdrucke

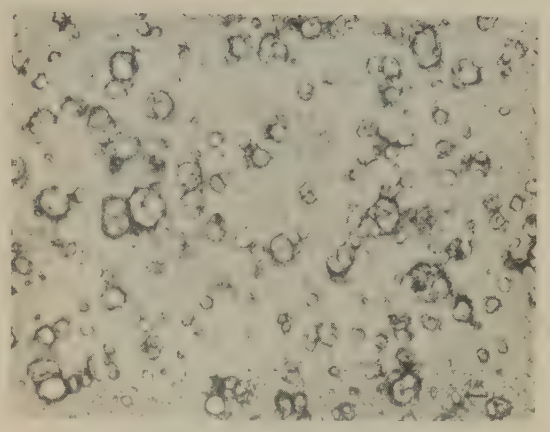


Abb. 1. Membranfilter grob. Elektronenoptisches Bild (2000-fach) Kohlehülle-Verfahren

beschränken. Das Gebiet von 50–500 mm Wassersäule ist für diese Zwecke völlig ausreichend.

Tabelle 3

Luftdurchlässigkeit von Membranfiltern abgestufter Feinheit für 100 cm²

Bez. MF	Filtrat.-zeit in sec gegen H_2O	Durchlässigkeit in lit/min bei x mm WS					
		50	100	200	300	400	500 mm WS
Gr. 1	3	5	10	20	30	40	50 l/min
Gr. 2	5	2	4,5	9,3	14,5	19,2	24 l/min
Gr. 3	10	1	2,2	5,0	8,5	11	15 l/min
Gr. 4	15	0,75	1,5	3,0	4,7	5,5	6,3 l/min
Gr. 5	20	0,6	1,2	2,6	4,2	—	— l/min

Das bedeutet, daß bei Verwendung der am meisten verwendeten Membranfilter Gruppe 4 und der Standardfilterfläche von ca. 12 cm² bei 100 mm Wassersäule eine Ansaugzeit von ca. 30 min erforderlich war, um eine günstig auszählbare Belegung der Filterfläche mit Staubteilchen zu erreichen. Zu erwähnen ist hier noch, daß im Rahmen der Staubuntersuchung ein Abfall der Durchlässigkeit durch Verstopfung nicht auftritt und daß die einzelnen Filter gleichen Typs untereinander mit einer Abweichung von etwa 5% in der Durchlässigkeit übereinstimmen.

Eine weitere Frage, die eine grundsätzliche Voraussetzung für ein einfaches Auswertungsverfahren bildete, war die Gleichmäßigkeit der Staubabscheidung auf der Filterfläche. Die Untersuchung hat gezeigt, daß die gleichmäßige Belegung der Fläche ausgezeichnet ist, so daß die Teilchenauszählung eines oder weniger Blickfelder im Mikroskop repräsentativ für die Gesamtbelegung ist.

Bevor die Auswertung selbst demonstriert werden soll, wären noch die für die Sammlung

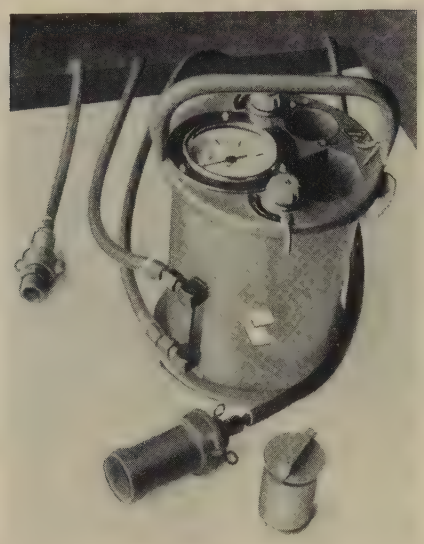


Abb. 2. Staubsammelgerät in betriebsfertiger Form

der Staubproben verwendeten Geräte zu erwähnen. Abb. 2 zeigt das große Membranfilter-Gerät, das auf Grund der gewonnenen Erfahrungen entwickelt wurde. Das Gerät besteht grundsätzlich aus einem Ansaugkopf, der zur Aufnahme des eingespannten Membranfilters dient, einem Injektor, in dem die zum Antrieb verwendete Preßluft in Unterdruck umgeformt wird[3]), und einem Unterdruckmesser, der im Zusammenhang mit der bekannten Durchlässigkeit ein Maß für die durchgeschleuste Luftmenge in der Zeiteinheit ist. Ein Reduzierventil dient zur Einstellung des Preßdruckes und damit zur Steuerung der Mengenleistung.

Späterhin hat man auch ein kleineres einfach konstruiertes Gerät für die Staubsammlung unter Tage verwendet. Hierzu wurde die Dräger-Gasspürpumpe mit einem speziellen Aufsatz zur Einspannung von Membranfiltern versehen. Diese Einspannvorrichtung besitzt eine nutzbare Filterfläche von ca. 3 cm^2.

Die Auswertung der Staubproben wurde unter Berücksichtigung folgender Gesichtspunkte vorgenommen.

Die Staubprobe sollte unmittelbar, also ohne Übertragung des angereicherten Staubes, auf der Filterfläche nach Teilchenanzahl und Teilchengröße untersucht werden.

Im Hinblick auf die praktischen Zwecke (Kontrolle des Staubanfalls bei der Kohleförderung) sollte das Auswertungsverfahren möglichst einfach, also bereits ausschließlich mit lichtmikroskopischen Mitteln möglich sein.

Im Vordergrund des Interesses stand die Erfassung des sogenannten Feinstaubs von 5–0,5 μ.

Wegen seiner pathogenen Eigenschaften war es von besonderem Interesse, den Bergeanteil, zu dem auch der Quarzgehalt gehört, gegenüber den Kohleteilchen zu differenzieren. Nach dem jetzigen Stand der Silikoseforschung wird der Quarzgehalt in erster Linie für die Silikoseerkrankung verantwortlich gemacht.

Für die Durchführung der direkten Staubuntersuchung auf Membranfilter mit Hilfe des Mikroskops lassen sich zwei Methoden anwenden. Man kann entweder die Probe im durchfallenden Licht mit Hilfe einer einfach zu bewirkenden Transparenz des Filtermaterials durchführen oder aber sich des Auflichtverfahrens bedienen. Zur praktischen Durchführung der Messung wurde das Filter in eine spezielle Einspannvorrichtung eingespannt und nach dem Prinzip der Trommelspannung in eine Ebene gebracht. Diese Vorrichtung hat sich bei der Mikroskopie für beide oben erwähnten Methoden sehr gut bewährt.

Die Erzielung der Transparenz läßt sich grundsätzlich auf verschiedene Art erreichen. Erstens durch die Verwendung einer Flüssigkeit gleicher Brechzahl wie das Filtermaterial (1,55), wozu sich beispielsweise Immersionsöl eignet, mit dem die Poren des Filters durchtränkt werden. Dieses Verfahren wurde von Janasch*) für biologische Präparationen in einer systematischen Untersuchung beschrieben. Man kann jedoch auch Flüssigkeiten benutzen, die den gestellten Bedingungen der Brechzahl genügen und die Eigenschaft haben, das Filtermaterial aufzulösen, und es auf diese Weise in eine glasklare durchsichtige Gallerte oder in einen klaren Film verwandeln.

Zunächst wurde für unsere Untersuchungen die Transparenzmethode verwendet, die sich auch zur Charakterisierung des Kohleanteils recht gut eignet. Bei mineralischen Anteilen, also wasserhellen oder weißen Partikeln, liefert diese Methode keine zufriedenstellenden Ergebnisse, insbesondere bei kleinen Teilchengrößen im Gebiet um 1 μ. Das Durchlicht-Verfahren gebräuchlicher Art eignet sich also nicht zur Differenzierung von Kohle und Bergeanteilen. Es wurde daher von Füssel**) der Vorschlag gemacht, das Auflicht-Verfahren anzuwenden, und zwar in Verbindung mit gefärbten Membranfiltern,

[3]) Diese Konstruktion wurde unter Berücksichtigung der Explosionssicherheit im Bergbau benutzt.

*) Zbl. f. Bakt. I. Orig. **161**, H. 2/3, 225 (1954).

**) Dissertation 1955 (zur Zeit im Druck).

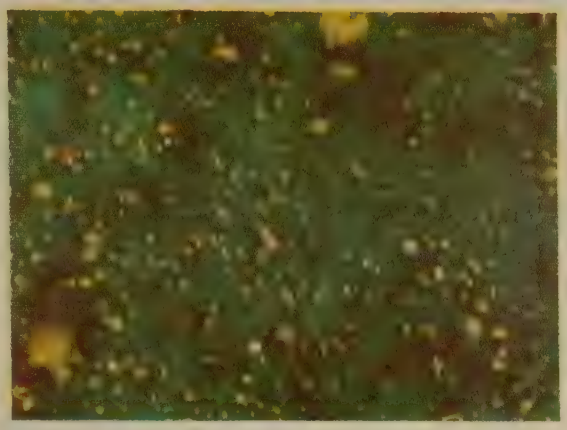


Abb. 3. Kohlestaub auf grünen MF; Vergrößerung 450-fach

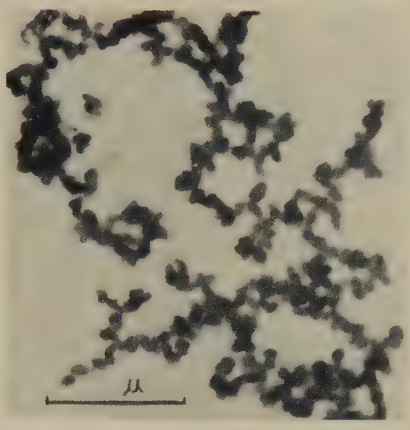


Abb. 4. Agglomeration in Filetstruktur

die als Kontrastuntergrund dienen. Von den verwendeten Kontrastfarben erwies sich eine intensive Grünanfärbung als besonders günstig. Das von Füssel vorgeschlagene und ausgearbeitete Verfahren bedeutete für die Auswertung der Proben einen ganz entscheidenden Fortschritt. Es zeigte sich, daß auf diese Weise Kohle und Bergeanteile klar nebeneinander unterschieden werden können, und daß sich eine Kennzeichnung des Staubes nach Größe und Anzahl für das Gebiet von 5–1 μ und 1–0,5 μ zufriedenstellend ausführen läßt.

Die Abb. 3 zeigt ein farbiges Mikrobild (Vergrößerung ca. 450fach), das im Auflicht auf grünen Membranfiltern erhalten wurde. Die Abbildung läßt den Unterschied zwischen Kohleteilchen (Bernsteinfarbe) und mineralischen Anteilen, wie Glimmer, Quarz und Kalkspat klar erkennen. Dies gilt auch für die feinsten Anteile der gesammelten Stäube. Es sei noch erwähnt, daß im Zuge der weiteren Ausarbeitung des Untersuchungsverfahrens inzwischen Methoden gefunden wurden, um auch die einzelnen Mineralanteile untereinander differenzieren zu können. Hierüber wird in Kürze von anderer Seite berichtet werden.

Die zugrundeliegenden Staubproben stammen aus Probemessungen der Zeche EKL. Es läßt sich auch zeigen, daß Mineralien und Kohle sich in Verwachsungen gegenseitig durchdringen, d. h. Kohleanteile mit Quarzverwachsungen und umgekehrt. Ebenso läßt sich auch ein Unterschied zwischen Verwachsung und Aggregat machen. Als ein besonders charakteristisches Beispiel für eine Aggregatbildung sei noch eine Abbildung von Rußteilchen mit einer sogenannten Filetstruktur gezeigt (Abb. 4).

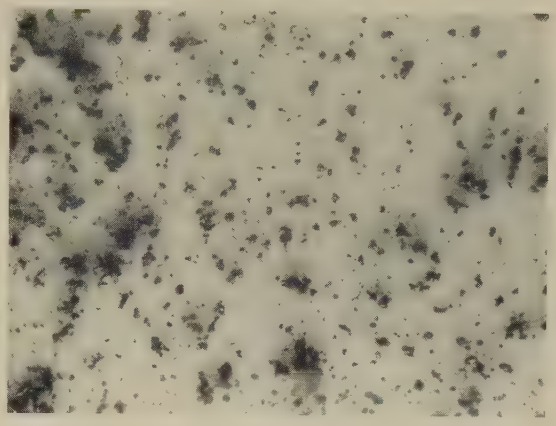


Abb. 5. Bleistäube auf weißem MF (Auflicht)

Die Abb. 5 zeigt ein Mikrobild von Bleistaub auf weißen Membranfiltern als Untergrund[4]). Infolge ihrer charakteristischen Anfärbung bildet der Bleistaub auf dem weißen Untergrund einen günstigen Kontrast.

Die mitgeteilten Tatsachen, die sich auf die Anwendung von Membranfiltern zur Luftuntersuchung auf einem speziellen Gebiet beziehen, lassen die grundsätzlichen Möglichkeiten des Verfahrens auch für andere Untersuchungsgebiete erkennen. In gleicher Weise wie unter Tage läßt sich das Verfahren auch zur Sammlung und Kennzeichnung von Stäuben der verschiedensten Art in freiem Gelände, z. B. im Staubschatten von Betriebsanlagen und dgl., anwenden. Im freien Gelände wird man damit rechnen müssen, daß die Staubkonzentrationen im allgemeinen beträchtlich niedriger liegen und entsprechend größere Luftmengen zum Durchsatz gelangen müssen. Es wurden auch Versuche durchgeführt, Membranfilter zur Erfassung

[4]) Im Original als Farbbild gezeigt.

von radioaktiven Partikeln in der Atmosphäre zu verwenden. Infolge der hohen Wirksamkeit des Filtermaterials lassen sich die radioaktiven Anteile aus der Luft ohne Verluste auf der Filterfläche anreichern und mit üblichen Geräten die Aktivitätsmessung durchführen. Da bei dieser Untersuchung ganz entscheidend größere Luftmengen durchgesetzt werden müssen, wirkt sich die geringe Anfälligkeit gegenüber Verstopfung im Luftfiltrationsverfahren günstig aus.

Ein weiteres Anwendungsgebiet von beträchtlicher Bedeutung liegt in der Erfassung des Keimgehaltes der Luft für biologische Untersuchungen. Solche Untersuchungen werden z. Z. von Dr. Albrecht, Hygiene-Institut, Mainz, durchgeführt.

Die Frage, warum ein relativ einfaches Staubsammelverfahren erst jetzt in den Vordergrund des Interesses tritt, läßt sich verhältnismäßig einfach beantworten. Membranfilter mit trockener Struktur, die also auch von Luft durchströmbar sind, stehen handelsüblich erst etwa seit Ende des Krieges zur Verfügung. Die Verhältnisse der Nachkriegszeit mit ihren vielseitigen Hemmungen auf dem Gebiet der wissenschaftlichen Untersuchung ließen diese neuen Möglichkeiten zunächst ungenutzt bleiben. Die ersten Versuche, Untersuchungen der atmosphärischen Luft mit Membranfiltern durchzuführen, gehen auf Kruse[5]) zurück, der 1948 bei uns in Göttingen die ersten Versuche zur Erfassung des Keimgehaltes durchführte. In der Folgezeit wurde diese Methode in den USA von A. Goetz[6]) angewandt und von ihm in einer Veröffentlichung die Erfahrungen mit Filtermaterial amerikanischen Ursprungs beschrieben. Gleichzeitig beschäftigte man sich auch in Rußland[7]) mit der Sammlung und Auswertung von Staubproben. Vor kurzem erschien eine Veröffentlichung in Frankreich von J. Charbonnier et Le Bouffant[8]), die sich ebenfalls mit der Staubuntersuchung im Bergbau beschäftigt. Die von den Verfassern mitgeteilten Ergebnisse decken sich im wesentlichen mit unseren eigenen Erfahrungen. Im Hinblick auf eine Ausarbeitung als Kontrollmethode und als Staubmeßverfahren im Bergbau haben wir im Interesse der Absicherung des Verfahrens bisher auf eine Veröffentlichung unserer Arbeiten verzichtet.

[5]) Ges. Ing. Heft 7, 199 (1948).
[6]) Am. J. Public Health Vol. 43, No. 2, S. 150 (1953).
[7]) Resnik, J. B., Gigiena i Sanitariia Heft 10, (1951).
[8]) Extrait de la Revue de l'industrie Minérale No. 610, Vol. XXXV (1954).

Zusammenfassung

Es wird über ein Verfahren zur Sammlung und Auswertung von Staubproben mit Hilfe von Membranfiltern berichtet. Die Vorzüge des Verfahrens bestehen darin, daß auch Feinstäube bis an die Grenze der mikroskopischen Erkennbarkeit mit Sicherheit abgeschieden werden und daß die Abscheidung unter Vermeidung von Änderungen der ursprünglichen Korngrößenzusammensetzung erfolgt. Die Auswertung nach Teilchenanzahl und Teilchengröße erfolgt vorzugsweise im Auflicht auf grün gefärbten Membranfiltern. Diese Technik läßt die Unterscheidung opaker Teilchen (Kohlestaub) von mineralischen Anteilen (z. B. Quarz) auch bei Teilchengrößen unterhalb 1 μ zu.

Diskussion

M. Maikowski (Hofheim a. Ts.): Bei dem von Ihnen beschriebenen Verfahren handelt es sich darum, die Menge des in der Luft enthaltenen Staubes zu messen. Gibt es auch Meßmethoden und Geräte, die das stärkere oder schwächere Stäuben von Pulvern zu messen gestatten?

E. Manegold (Höxter i. W.): Über das Verhalten eines Pulvers beim freien Fall durch die Luft („Stäubungsvermögen der Stoffe") sind von A. H. M. Andreasen (Kolloid-Z. 86, 70, 1939) experimentelle Untersuchungen ausgeführt und auch theoretisch behandelt worden.

Ähnlichen Erscheinungen begegnet man auch beim freien Fall von Röntgenkontrastpasten (z. B. $BaSO_4$) durch eine Wassersäule.

Die elektrostatische Aufladung von Kunststoffen wird beim „Miofiltre" (Frankreich) zur Befreiung der Luft von geladenen oder polarisierbaren Staubteilchen ausgenutzt. Das Filter besteht aus durchlochten PVC-Platten, -Folien oder -Bändern, die sich bei der Filtration der Luft elektrostatisch aufladen.

H. Nees (Köln): In Deutschland werden von einer Dortmunder Firma technische Staubfilter auf der Basis von Glasfasern gebaut. Wegen elektrostatischer Aufladung haben sie sehr gute Wirksamkeit.

Schlußwort:

K. H. Maier (Göttingen): Neben der reinen Siebwirkung der Membranen spielt bei der Luftfiltration auch die elektrostatische Aufladung sowohl des Filters als auch der einzufangenden Partikel eine Rolle. Dieser Effekt hat insofern auch praktisch Bedeutung, als dadurch die Abscheidung sehr feiner Staubanteile gesichert ist und diese Abscheidung vorwiegend an der Oberfläche des Filters erfolgt und somit der mikroskopischen Untersuchung gut zugänglich ist. Bei einer Dauerbelastung des Filters bewirkt die Aufladung eine Abscheidung der Staubpartikel in Form eines außerordentlich lockeren „Filterkuchens". Dieser poröse Aufbau ist gut durchströmbar, so daß praktisch keine Verstopfung des Filters eintreten kann.

Aus dem Landmaschineninstitut der Universität Göttingen (Direktor: Prof. Dr. K. Gallwitz)

Strömungsprobleme bei Aerosolen und Aerosolpartikeln. VI[1])

Partikelbeweglichkeit, Verhältnis von Brownscher Bewegung zu Sedimentationsbewegung und Gruppen-Einteilung suspendierter Partikel[2])

Von Johann-Ludwig von Eichborn (Karlsruhe)

(Eingegangen am 10. Dezember 1955)

Die Partikelbeweglichkeit (B) ist definitionsmäßig Proportionalitätsfaktor zwischen Umströmungsgeschwindigkeit (w) einer suspendierten Partikel in ihrem Medium und der bewegenden Kraft (K) im Bereich der „Stokesschen Bewegung im weiteren Sinn", welcher den Bereich der Schlupfkorrektur nach Cunningham u. a. für Aerosolpartikel (wegen der Freien Weglänge der Gasmoleküle) mit umfaßt. B ist anderseits Proportionalitätsfaktor zwischen Diffusionskoeffizienten (D) der Partikel in diesem Medium und thermischer Molekülenergie (kT) und somit auch zwischen Wachstumsgeschwindigkeit des Brownschen Verschiebungskreises und kT, da $2\pi D$ nach der Theorie der Brownschen Bewegung das zeitliche Anwachsen der Fläche dieses Kreises um den Ort einer Partikel zur Zeit $t = t_0$ bedeutet. Dessen Peripherie ist der jeweilige geometrische Ort der größten Aufenthaltswahrscheinlichkeit aus der Kenntnis des Ortes bei t_0 heraus und unter Voraussetzung, daß keine anderen Kräfte auf die Partikel einwirken (vgl. Abb. 1[3]).

Im Bereich des Stokes-Cunninghamschen Bewegungswiderstandes läßt sich hieraus eine übersichtliche Funktion zwischen dem Verhältnis der Länge $s_S = w\,\delta t$ des gerichteten Sedimentationsweges unter der Wirkung einer äußeren Kraft (K) zur Länge $s_V = \sqrt{\delta(x^2)}$ der ungerichteten Brownschen Verschiebung in derselben Zeitspanne (δt), also zwischen (s_S/s_V) als gesuchte Variable und dem Sedimentationsweg (s_S) sowie dem Partikeldurchmesser ($2r$) als gegebene Variablen ableiten. Dabei ist $2r$ als Maßeinheit für die Strecke s_S zu wählen, womit die an sich willkürliche Zeitspanne (δt) anschaulich festgelegt werden kann. Es wird an Hand von Diagrammen der Fall der Schwerkraft als äußere Kraft (K) in Zahlenbeispielen diskutiert (Abb. 2 und 3).

Die Überlagerung von Brownscher Bewegung und Sedimentation kann man sich auch anschaulich klarmachen als Antreffwahrscheinlichkeit einer Partikel bei gegebenem Anfangsort zur Zeit $t = t_0$ auf einem Rotationsparaboloid, dessen Achse der Sedimentationsweg ohne Verschiebung wäre, in der zur Zeitspanne $\delta t = t - t_0$ gehörenden Schnittebene senkrecht zur Achse, die vom Scheitel des Paraboloids um die Sedimentationsstrecke ($w\,\delta t$) entfernt ist. Im Fall, daß K = Schwerkraft bzw. (Gewicht — Auftrieb) der Partikel in ihrem gasförmigen oder auch flüssigen Medium, ist w dabei gleich der Fallgeschwindigkeit w_f der Partikel. Die Spannweite dieser Paraboloide ist um so größer, je kleiner der Partikeldurchmesser, wird anderseits verschwindend klein bei Durchmessern über 5 μm (1 μm = 10^{-6} m), wenn die Temperatur unter 100° C (größenordnungsmäßig) ist und die relative Dichtedifferenz ($\delta\varrho_{rel}$) zwischen Partikel und Medium von der Größenordnung 1 ist (Abb. 4a u. 4b).

Die Funktion

$$\frac{s_S}{s_V} = \sqrt{\frac{K \cdot r}{kT}}\,\frac{s_S}{2r},$$

die speziell mit K = scheinbares Partikelgewicht im Suspensionsmedium, im Feld einer Beschleunigung (g) die Form

$$\frac{s_S}{s_V} = \sqrt{\frac{\pi}{12}}\sqrt{\frac{\delta\varrho \cdot g}{kT}}\,(2r)^2\,\frac{s_S}{2r}$$

annimmt, hat universelle Bedeutung. Denn es treten nur noch die Temperatur (T) und die äußere Kraft (K) bzw. speziell im Fall von Schwerkraft oder Zentrifugalkraft, die Dichtedifferenz ($\delta\varrho$) von Partikel und Medium und die entsprechende Beschleunigung (g) als Parameter auf.

---

[1]) Strömungsprobleme bei Aerosolen V, erscheint Kolloid-Z. **147**, (1956); dortselbst ausführlichere Angaben über frühere Mitteilungen, desgleichen l. c. Fußnote [2]).

[2]) Referat. Das ausführliche Manuskript wurde in Z. Aerosolforschg. **4**, 453 (1955) veröffentlicht, Tagungsheft des 2. Aerosolkongresses, Münster/Westfalen.

[3]) Die Hinweise auf Abbildungen beziehen sich auf gezeigte Diapositive, deren Reproduktionen in dem ausführlicheren Manuskript erschienen sind.

Diese Betrachtungen erweisen sich als nützlich für Einteilung der Suspensionen in Gruppen und ihre Bewertung nach dem Grad ihrer Stabilität gegen Zerstreuung, Flockung (Koagulation) oder Abscheidekräfte, sofern im Fall der Koagulation keine speziellen, fernwirkenden Anziehungskräfte (Pol- oder Dipolkräfte elektrischer Ladungen bzw. Dipole elektrischer oder magnetischer Art) und keine Abstoßungskräfte ähnlicher Ursache auftreten. Bei Aerosolen wird bekanntlich für die Koagulation mit solchen abstoßenden Kräften meist nur bei elektrischen Aufladungen gerechnet, im Unterschied zu Lyosolen. Insbesondere für Abscheidung und Filtration von Aerosol- und Feinstaubpartikeln, die entweder durch Ausschleudern oder durch Diffusion an Wände, evtl. auch an solche, die durch die Oberfläche vielfach größerer Partikel im Gasraum gegeben sind, erfolgen soll, ergeben die angeführten Gleichungen und erwähnten Diagramme eine rasche Übersicht, wenn man sich im kritischen Übergangsgebiet befindet. Dieses ist gekennzeichnet durch nur noch langsame Brownsche Bewegung und Diffusion wegen nicht mehr genügend kleiner Durchmesser der Partikel, wenn man von kleineren zu größeren Partikeln übergeht, und durch noch nicht leichte Abscheidbarkeit mit Hilfe äußerer Beschleunigungen (Gravitations- oder Zentrifugalbeschleunigung) wegen noch nicht genügend großer schwerer bzw. träger Masse der Partikel.

Unter den zu den Rotationsparaboloiden der Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegebenen stofflichen und Temperaturvoraussetzungen im Schwerefeld übertrifft die Sedimentation um eine Strecke von $10 \cdot 2r$ die gleichzeitige Brownsche Verschiebung um den Faktor 10 bei $2r = 2\,\mu$m. Ein Überwiegen der Sedimentation durch Schwerkraft um den Faktor 100, für den Sedimentationsweg $100 \cdot 2r$, findet bei $2r = 3{,}55\,\mu$m statt.

Die Überlegungen, welche zu den angeführten Gleichungen kamen, sind nach dem Verfahren dimensionsloser Kenngrößen für andere Arten von Kräften, insbesondere neben Zentrifugalkräften auch für elektrische Abscheidekräfte, zu erweitern, worüber andernorts eine Mitteilung in Aussicht genommen ist.

Für praktische Überlegungen über Verteilung und Ausbreitung von Aerosolen und Feinstäuben in einem freien oder abgeschlossenen Raum darf selbstverständlich nicht außer acht gelassen werden, daß hier nur von Sedimentations- bzw. Verschiebungsweg relativ zum Trägermedium, meteorologisch gesprochen etwa zu einem bzw. innerhalb eines gegebenen „Luftkörpers“ die Rede ist. Die Eigenbewegung dieses Luftkörpers seinerseits innerhalb eines Raumes, dessen Gaserfüllung sich von ihm unterscheidet, kann und wird oft rascher als eine oder als beide dieser betrachteten Relativbewegungen sein. In diesem Fall hat deren Betrachtung praktisch vor allem Wert für die Frage, in welchem Grade die Partikel „ihrem ursprünglichen Luftkörper“ bei dessen Eigenbewegung (Konvektionsströmungen, „Windbewegung“ usw.) erhalten bleiben.

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Rhein.-Westf. Techn. Hochschule Aachen

Über die elektrische Leitfähigkeit und die selektive Wirkung eines Anthranilsäure enthaltenden Austauschers

Von E. Jenckel und H. v. Lillin

Mit 8 Abbildungen in 10 Einzeldarstellungen und 6 Tabellen

(Eingegangen am 10. März 1956)

A. Einleitung

Ionenaustauscher stellen bekanntlich hochmolekulare, vernetzte, quellbare Stoffe dar, welche saure Gruppen enthalten im Falle der Kationenaustauscher und basische Gruppen im Falle der Anionenaustauscher. Der Austausch der Ionen erfolgt äquivalent; die aufgenommene Menge einer Ionenart steigt mit deren Konzentration in der wässerigen Lösung. Weiter ist eine gewisse Selektivität bekannt, d. h. trotz gleicher Konzentration werden gewisse Ionen stärker aufgenommen als andere. Beispielsweise werden mehrwertige Ionen bevorzugt aufgenommen gegenüber niedrigerwertigen Ionen, also

$$Me^{++++} > Me^{+++} > Me^{++} > Me^{+}.$$

Bei Ionen gleicher Wertigkeit werden diejenigen mit höherem Atomgewicht bevorzugt aufgenommen, z. B.

$$Cs^{+} > Rb^{+} > K^{+} > Na^{+} > Li^{+}.$$

Diese Unterschiede werden mit dem unterschiedlichen Volumen des hydratisierten Ions oder mit der unterschiedlichen Aktivität des Ions begründet[1]), [2]). Beide Auffassungen sind in gewisser Weise einander gleichwertig, da das Volumen des hydratisierten Ions nach der bekannten Formel von Debye und Hückel mit seiner Aktivität in Beziehung steht. Jedoch paßt das Verhalten des Wasserstoffions in diese Betrachtung nicht hinein. Gegenüber Austauschern mit Sulfogruppen steht das H-Ion etwa zwischen dem Li-Ion und dem Na-Ion; dagegen wird das H-Ion von Austauschern mit Carboxylgruppen sehr bevorzugt aufgenommen. Diese Sonderstellung des Wasserstoffions in der Selektivität ist immer zu Recht damit begründet worden, daß sich im Austauscher eine nur wenig dissoziierte Austauschersäure bildet. Für alle übrigen Ionen wurde jedoch, wie es scheint, bislang völlige Dissoziation des Austauschersalzes angenommen.

Es lag nahe, auch für andere Ionen, speziell Schwermetallionen, einen besonders selektiven Austauscher herzustellen, indem man in das Gerüst des Austauschers Gruppen einbaute, die die Schwermetalle komplex binden[3]), [4]). Je fester diese Komplexe sind, je geringer sie also dissoziieren, desto selektiver sollte der Austauscher sein. Wir haben im folgenden einen Austauscher verwandt, in den Anthranilsäure eingebaut war, die – wie man weiß – besonders mit Zinkionen, aber auch mit anderen Schwermetallionen komplexe Salze liefert.

Um die komplexe Bindung nachzuweisen, haben wir die elektrische Leitfähigkeit dieser Austauscherformen gemessen und mit solchen von sicherlich vollständig dissoziierten Formen verglichen. Dabei ergibt sich in der Tat eine der komplexen Bindung entsprechende, geringere Leitfähigkeit, ein Befund, der allerdings durch veränderte Quellung und daher – wie wir annehmen möchten – verändertes Fließvermögen kompliziert wird. Andererseits wurden auch die chemischen Gleichgewichte gegenüber der Natriumform und gegenüber der Säureform festgestellt und schließlich die Messungen aus beiden Reihen miteinander verglichen, die unter Berücksichtigung aller Unsicherheiten hinreichend miteinander übereinstimmen.

B. Leitfähigkeitsmessungen

I. Gemessene Leitfähigkeitswerte

Die gemessenen Leitfähigkeitswerte der verschiedenen Austauscherformen im gequollenen Zustand sind in Tab. 1 für 20, 40, 60 und 80° wiedergegeben.

[1]) Kunin, R. und R. J. Myers, Ion Exchange Resins, 2. Aufl. (New York 1951).
[2]) Nachod, F. C., Ion Exchange, Theory and Application (New York 1949).
[3]) Gerstner, F., Z. Elektrochem. **57**, 221 (1953).
[4]) Skogseid, A., Ph. D. Dissertation Norge Telaniske Hogskole (Trondheim 1946).

Tabelle 1

Leitfähigkeiten K verschiedener Austauscherformen im gequollenen Zustand

Kation	K_{Harz} nach Son Frey[24]) in $\Omega^{-1}cm^{-1}$			
	20°	40°	60°	80°
H	$5{,}35 \cdot 10^{-7}$	$1{,}146 \cdot 10^{-6}$	$1{,}943 \cdot 10^{-6}$	$3{,}065 \cdot 10^{-6}$
Zn	$1{,}237 \cdot 10^{-7}$	$4{,}11 \cdot 10^{-7}$	$8{,}33 \cdot 10^{-7}$	$1{,}268 \cdot 10^{-6}$
Co	$1{,}327 \cdot 10^{-7}$	$4{,}86 \cdot 10^{-7}$	$8{,}16 \cdot 10^{-7}$	$1{,}222 \cdot 10^{-6}$
Ni	$1{,}678 \cdot 10^{-7}$	$5{,}46 \cdot 10^{-7}$	$8{,}56 \cdot 10^{-7}$	$1{,}27 \cdot 10^{-6}$
Cu	$4{,}545 \cdot 10^{-7}$	$1{,}213 \cdot 10^{-6}$	$1{,}998 \cdot 10^{-6}$	$2{,}938 \cdot 10^{-6}$
Ba	$4{,}77 \cdot 10^{-6}$	$1{,}325 \cdot 10^{-5}$	$2{,}214 \cdot 10^{-5}$	$3{,}08 \cdot 10^{-5}$
Ca	$4{,}605 \cdot 10^{-6}$	$1{,}34 \cdot 10^{-5}$	$2{,}122 \cdot 10^{-5}$	$2{,}957 \cdot 10^{-5}$
K	$8{,}245 \cdot 10^{-4}$	$1{,}207 \cdot 10^{-3}$	$1{,}627 \cdot 10^{-3}$	$2{,}04 \cdot 10^{-3}$
Na	$4{,}275 \cdot 10^{-4}$	$6{,}53 \cdot 10^{-4}$	$9{,}08 \cdot 10^{-4}$	$1{,}169 \cdot 10^{-3}$
Li	$2{,}267 \cdot 10^{-4}$	$3{,}573 \cdot 10^{-4}$	$5{,}00 \cdot 10^{-4}$	$6{,}40 \cdot 10^{-4}$

Ein Blick auf Tab. 1 lehrt, daß man die Austauscherformen in 3 Gruppen einteilen kann, nämlich in die Gruppe der Schwermetalle und des Wasserstoffs mit einer Leitfähigkeit bei 20° von etwa 10^{-7}, in die der Erdalkalien mit etwa 10^{-6} und in die der Alkalien mit etwa 10^{-4} Ω^{-1} cm^{-1}.

Die geringe Leitfähigkeit der Schwermetallformen läßt zusammen mit der Existenz von komplexen Anthranilaten vermuten, daß auch im Austauscher die Schwermetalle zu einem nur wenig dissoziierenden Komplex gebunden sind. Für die Wasserstoff-Form (Säureform) ist ein Molekül mit kleinem Dissoziationsgrad ohnehin fast selbstverständlich. Wir wollen versuchen, den Dissoziationsgrad der Säure und der komplexen Salze zu ermitteln, wobei wir weiterhin zu einer Beurteilung von anderen für die Leitfähigkeit wesentlichen Faktoren gelangen werden.

2. Zur Leitfähigkeit in einem Austauscher

Da im Austauscher die Anionen fest mit dem Harzgerüst verbunden und lediglich die Kationen beweglich sind, können nur die letzteren zur Leitfähigkeit beitragen. Daher wird die gemessene Leitfähigkeit K abhängig sein: von einer für das betreffende Kation charakteristischen Größe, für die wir die Ionenbeweglichkeit u^+ in wässeriger Lösung ansetzen, von der Konzentration der Ionen, die durch das Produkt aus der Gesamtkonzentration (analytischen Konzentration) C' und dem Dissoziationsgrad α gegeben ist, von einem Leitfähigkeitskoeffizienten φ, der der Wechselwirkung zwischen den elektrischen Ladungen Rechnung trägt und für sehr viel verdünntere Lösungen von Debye und Hückel berechnet wurde, und von dem Fließvermögen f (reziproke Viskosität) des Mediums, in dem sich die Ionen bewegen sollen. Damit kommen wir zu folgendem Ansatz für die spezifische Leitfähigkeit:

$$K = \mu^+ \cdot C' \cdot \alpha \cdot \varphi \cdot f. \qquad [1]$$

Wir suchen mit diesem Ansatz unseren Beobachtungen gerecht zu werden.

a) Alkaliformen

Wir dürfen annehmen, daß die Alkaliformen ebenso wie alle anderen Neutralsalze völlig in Ionen dissoziiert sind ($\alpha = 1$). Der Leitfähigkeitskoeffizient φ ist nicht bekannt. Um ihn abzuschätzen, haben wir die Leitfähigkeit der Alkalisalze sowohl der reinen (nicht im Austauscher gebundenen) Anthranilsäure wie auch und zum weiteren Vergleich der Essigsäure in den gleichen Konzentrationen wie in den gequollenen Harzen gemessen und in üblicher Weise durch Vergleich mit der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung den Leitfähigkeitskoeffizienten

Tabelle 2

Ionenbeweglichkeit u, Leitfähigkeitskoeffizient φ, Fließvermögen (reziproke Viskosität) des Harzes f und der Diss.-Grad α_0 der einzelnen gequollenen Austauscherformen

	Ionenbeweglichkeit in wäßr. Lösung	Leitfähigkeitskoeffizient bei 20° C		Fließvermögen	Diss.-Grad
	u^+	$\varphi_{Anthranil}$	$\varphi_{Acet.}$	f	α_0
H	324				$3{,}4 \cdot 10^{-3}$
Zn	47,43	—	—		$4{,}7 \cdot 10^{-3}$
Co	47,57	—	—	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$	$5{,}5 \cdot 10^{-3}$
Ni	47,57	—	—		$6{,}8 \cdot 10^{-3}$
Cu	48,36	—	—		$21{,}6 \cdot 10^{-3}$
Ba	57,9	(0,252)	0,301	$2{,}01 \cdot 10^{-4}$	1
Ca	53,6	(0,186)	0,251	$3{,}19 \cdot 10^{-4}$	1
K	67,76	0,489	0,616	$2{,}03 \cdot 10^{-2}$	1
Na	45,40	0,391	0,498	$1{,}96 \cdot 10^{-2}$	1
Li	34,91	0,290	—	$1{,}95 \cdot 10^{-2}$	1

bestimmt (Tab. 2). Sie unterscheiden sich nicht allzu sehr; wir wollen jedoch für das weitere, da es sich ohnehin nur um eine Abschätzung handelt, in den Austauscherharzen die Leitfähigkeitskoeffizienten der Anthranilate zugrunde legen. Da die Ionenbeweglichkeit u^+ in wässeriger Lösung bekannt ist und die analytische Konzentration im gequollenen Harze gemessen wurde, verbleibt als einzige Unbekannte in Gl. [1] das Fließvermögen f. Wir errechnen hierfür unter Benutzung der Werte K aus Tab. 1 und C' aus Tab. 4 einen Wert von rund $2 \cdot 10^{-2}$ (bei 20° C), der bei allen 3 Alkaliformen vorzüglich übereinstimmt.

b) Erdalkaliformen

Es liegt nahe, für die Erdalkaliformen in ähnlicher Weise vorzugehen und insbesondere den Dissoziationsgrad $\alpha = 1$ anzusetzen, da es sich um Neutralsalze handelt und jedenfalls mit der freien Anthranilsäure Komplexsalze der Erdalkalien nicht bekannt geworden sind. Die Bestimmung des Leitfähigkeitskoeffizienten φ bringt eine kleine Unsicherheit mit sich, denn es gelingt nicht, Kalzium- und Barium-Anthranilatlösungen in der gleichen Konzentration herzustellen, wie sie im gequollenen Harz vorliegen.

Die in Tab. 2, Spalte 3, angegebenen Werte beziehen sich auf die Konzentration der gesättigten Lösung des Ba- und des Ca-Salzes von 0,401, bzw. 0,488 Äqu./l. Dagegen lassen sich von den Acetaten die gleichen Konzentrationen wie in den gequollenen Harzen herstellen (Tab. 2, Spalte 4). Die Koeffizienten φ der Anthranilate und der Acetate zeigen nicht ganz den gleichen Gang. Wir wollen wiederum die φ-Werte der Anthranilate der weiteren Betrachtung zugrunde legen. Errechnet man jetzt das Fließvermögen f, so erhält man für die Barium-Form $2{,}0 \cdot 10^{-4}$, für die Calzium-Form $3{,}2 \cdot 10^{-4}$, im Mittel $f = 2{,}6 \cdot 10^{-4}$, also einen Wert, der etwa 80mal kleiner ist als derjenige in den Alkalisalzen.

Es muß zunächst sehr überraschen, daß das Fließvermögen in den Erdalkaliformen so viel kleiner ist als in den Alkaliformen. Wir möchten jedoch darauf hinweisen, daß auch die Wasseraufnahme (Quellung) der Erdalkaliformen sehr viel geringer ist, vgl. Tab. 4. Nun kann kein Zweifel sein, daß das Fließvermögen oder die reziproke Viskosität durch die Aufnahme von Wasser heraufgesetzt wird. Dies ist der gleiche Vorgang, den man bei den organischen Kunststoffen als Weichmachung bezeichnet, nämlich die Aufnahme von organischen Lösungsmitteln und gelegentlich, z. B. beim Polyurethan, auch von Wasser. In jedem Falle wird hier bei konstanter Temperatur die reziproke Viskosität heraufgesetzt und die Temperatur einer bestimmten Viskosität, insbesondere derjenigen von $\eta = 10^{13}$ abs. Einh., die sogenannte Einfriertemperatur, herabgesetzt. Es fragt sich, ob eine Herabsetzung des Fließvermögens um den Faktor 1/80 bei den gemessenen Unterschieden der Quellung denkbar erscheint. Die Alkaliformen enthalten etwa 33% Wasser, die übrigen Formen etwa 23% Wasser. Die Änderung des Gehaltes an verschiedenen organischen Lösungsmitteln von 23 auf 33% führt zu einer Herabsetzung der Einfriertemperatur um 8,5 bis 13°.[5]) Messungen an anderen Stoffen führen zu Werten, die davon nicht wesentlich abweichen[6]). Bei Temperaturen unmittelbar oberhalb der Einfriertemperatur nimmt das Fließvermögen bei 3° Temperaturerhöhung um etwa das Zehnfache zu[7]). Dementsprechend würde einer Temperaturabnahme von 8,5 bis 13° eine Zunahme des Fließvermögens um etwa 3 bis 4 Zehnerpotenzen entsprechen.

Wenn auch in größerem Abstande von der Einfriertemperatur dieser enorme Temperaturkoeffizient bald kleiner wird, so erscheint doch eine Abnahme des Fließvermögens um etwa 2 Zehnerpotenzen infolge geringerer Quellung durchaus möglich.

c) Schwermetallformen und H-Form

Da die Schwermetallformen etwa im gleichen Ausmaß gequollen sind wie die Erdalkaliformen, wollen wir hier das gleiche Fließvermögen von $2{,}6 \cdot 10^{-4}$ unterstellen. Wir wollen weiter den Leitfähigkeitskoeffizienten zu $\varphi = 1$ annehmen, da die beobachtete, gegenüber den Erdalkaliformen etwa 40mal kleinere Leitfähigkeit dazu zwingt, eine entsprechend kleinere Konzentration an freien Ionen anzunehmen. Mit diesen Annahmen erhält man dann die in Tab. 2 angegebenen Dissoziationsgrade α_0.[8])

Für die Wasserstoff-Form ergibt sich aus

$$\alpha_0 = 3{,}4 \cdot 10^{-3}$$

die zugehörige Dissoziationskonstante zu

$$D_H \sim \alpha^2 \cdot C' = 2{,}2 \cdot 10^{-5},$$

wobei so gerechnet wurde, als hätte man eine Lösung von freier Anthranilsäure vor sich. Werte dieser Größe findet man für die meisten organischen Säuren, darunter für die Anthranilsäure

$$D_{HAn} = 2{,}14 \cdot 10^{-5}.$$

d) Diskussion anderer Deutungen

Würde man dagegen das Fließvermögen in allen Harzen auf dem Werte $2 \cdot 10^{-2}$ belas-

[5]) Jenckel, E. und R. Heusch, Kolloid-Z. **130**, 89 (1953).

[6]) Würstlin, F., Kolloid-Z. **120**, 84 (1951); **128**, 136 (1952); **113**, 18 (1949).

[7]) Jenckel, E. und K. Überreiter, Z. phys. Chem. A **182**, 361 (1938).

[8]) Selbst, wenn die φ-Werte nicht gleich 1 zu setzen wären, so können sie doch höchstens die bei den Erdalkalien angegebenen Werte von 0,2 erreichen, so daß die Dissoziationsgrade α_0 5mal größer würden.

sen, so müßte man den Dissoziationsgrad um 1/80 herabsetzen. Das wäre für die Schwermetall-Formen natürlich denkbar und nicht weiter nachprüfbar. Für die Wasserstoff-Form würde dem 80mal kleineren Dissoziationsgrade eine Dissoziationskonstante von $D = 3{,}34 \cdot 10^{-9}$ entsprechen, die zu einer ungewöhnlich schwachen Säure gehört. Schließlich müßte man bei den Erdalkaliformen dann einen Dissoziationsgrad von etwa 1,25% annehmen, wofür jede Parallele fehlt.

Weiter könnte man annehmen, daß die Ionenbeweglichkeiten im gequollenen Austauscher nicht mehr etwa die gleichen Zahlenwerte wie in wässerigen oder nichtwässerigen Lösungsmitteln haben, sondern grundsätzlich verschiedene. Das Gleiche könnte man für die Leitfähigkeitskoeffizienten φ annehmen. Der Unterschied kann nur darin begründet sein, daß die Anionen im Austauscher unbeweglich festliegen. Ist es ohnehin schon schwer verständlich, daß lediglich die Tatsache des Übergangs von einem einwertigen zu einem zweiwertigen Ion die Ionenbeweglichkeit u oder den Leitfähigkeitskoeffizienten φ auf etwa 1/80 herabsetzen soll, so wird diese Annahme noch unverständlicher, wenn man bedenkt, daß auch für das einwertige Wasserstoff-Ion diese ungewöhnliche Abnahme in der Beweglichkeit gelten soll.

3. Über den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit

In der gleichen Weise, nämlich durch verändertes Fließvermögen in den wenig gequollenen Harzen gegenüber den stark gequollenen Alkaliharzen, läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit verstehen. In Abb. 1 ist der Quotient

$$\frac{K_{40}^{\circ}}{K_{20}^{\circ}} \text{ bzw. } \frac{K_{60}^{\circ}}{K_{40}^{\circ}} \text{ bzw. } \frac{K_{80}^{\circ}}{K_{60}^{\circ}},$$

errechnet aus Tab. 1, gegen die Temperatur aufgetragen. Der so definierte Temperaturkoeffizient nimmt für die Alkaliformen nur wenig mit sinkender Temperatur zu. Für die Schwermetallformen hat er bei 70° (d. h. zwischen 60 und 80°) etwa den gleichen Wert wie für die Alkaliformen bei 30°. Auch bei 50° ist er nur ein wenig größer geworden. Bei 30° dagegen beobachtet man wesentlich höhere Werte.

Es ist nun für die Viskosität η (und entsprechend für das reziproke Fließvermögen) kennzeichnend, daß sie weit oberhalb der Einfriertemperatur im flüssig-tropfbaren Zustande sich verhältnismäßig wenig mit der Temperatur ändert, einigermaßen folgend der Arrheniusschen Gleichung $\ln \eta = \ln \eta_0 + \frac{E}{RT}$ mit konstanter Aktivierungswärme E. Mit sinkender Temperatur dagegen nimmt die Viskosität rapide

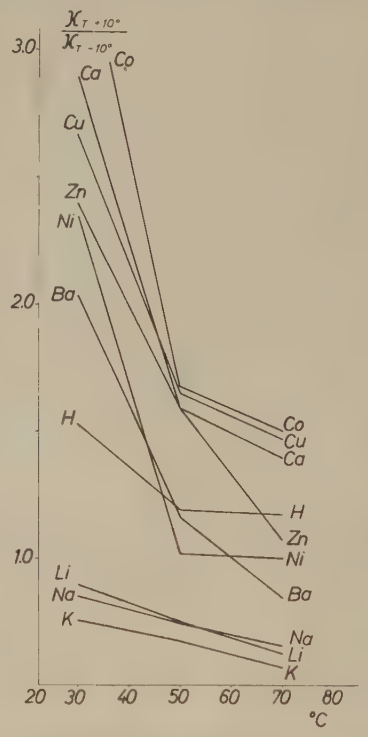


Abb. 1. Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit der einzelnen gequollenen Austauscherformen

zu und zwar stärker als der Formel von Arrhenius mit konstantem A entsprechen würde; oder m. a. W.: berechnet man nach Arrhenius den Temperaturkoeffizienten $\frac{d \ln \eta}{d\, 1/T} = \frac{E}{R}$, so findet man mit sinkender Temperatur immer höhere Werte A[9]). In der Nähe der Einfriertemperatur werden – wie schon erwähnt – Viskositätsänderungen von einer Zehnerpotenz pro 3° oder entsprechend scheinbare Aktivierungswärmen E von rund 100 kcal erreicht.

Abb. 1 zeigt nun genau das entsprechende Verhalten. Bei 30° sind die wenig gequollenen Schwermetallformen ihrer Einfriertemperatur näher als die stark gequollenen Alkaliformen. Infolgedessen beginnt für die Schwermetallformen bereits bei 30° der Anstieg im Temperaturkoeffizienten, während er für die Alkaliformen erst bei einer tieferen Tempe-

[9]) Jenckel, E., Z. phys. Chem. A, 184, 309 (1939); Ewell, J. Appl. Phys. 9, 252 (1938).

ratur zu erwarten wäre. M. a. W.: die Kurven der Alkaliformen und der Schwermetallformen sollten durch eine Verschiebung längs der Temperaturachse ineinander übergehen. Damit kann man den Unterschied in der Einfriertemperatur beider Harztypen ungefähr abschätzen; durch Verschiebung um rund 40° kommen die Kurven zur Deckung[10]).

sind in Abb. 2 zusammengefaßt (vgl. auch Tab. 2a). Während die Zusammensetzung der Lösung in üblicher Weise durch die Konzentration in Äquivalenten Metall-Ion/Liter angegeben ist, haben wir es für zweckmäßig gehalten, die Zusammensetzung des Austauschers durch den Äquivalentbruch X wiederzugeben. Der Äquivalentbruch sei definiert

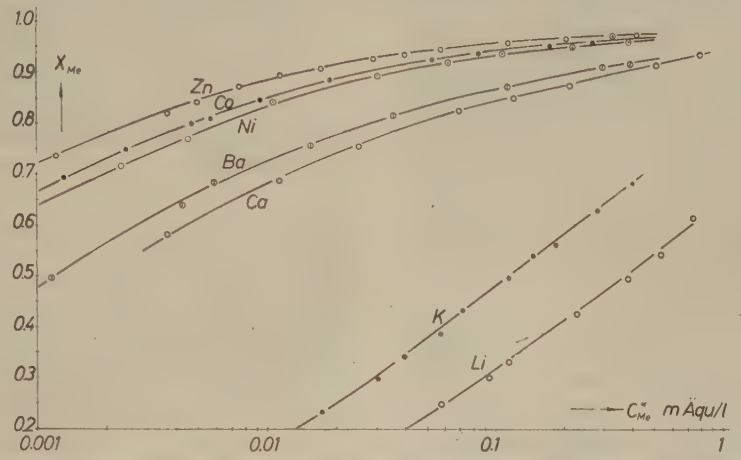


Abb. 2. Austauschgleichgewichte mit der Natriumform des Austauschers. Ordinate: Äquivalentbruch, Abszisse: Normalität der wässerigen Lösung, logarithmisch

Wollte man wiederum den Unterschied zwischen Alkali- und Schwermetallformen anstatt auf das veränderte Fließvermögen auf veränderte Ionenbeweglichkeiten u^+ oder veränderte Leitfähigkeitskoeffizienten φ zurückführen, so müßte man noch erklären, warum diese Größen nur zwischen 20 und 40° (also bei 30°) einen so unterschiedlichen Wert zeigen, während bei höherer Temperatur (50 und 70°) dieser Unterschied weitgehend verschwindet. Alle Wechselwirkungen elektrischer Natur zwischen den Ionen sind jedenfalls von der Temperatur unbhängig.

C. Die Na-Form im Austauschgleichgewicht mit anderen Metallformen

1. Experimentelles Ergebnis

Die gemessenen Gleichgewichtseinstellungen zwischen der Natriumform des Austauschers und verschiedenen Metall-Lösungen durch

$$X_{\mathrm{Me}} = \frac{n_{\mathrm{Me}}}{G}$$

(n_{Me} = jeweils aufgenommene Metallmenge, G = maximale Austausch-Kapazität, beide in Milliäquivalenten/g lufttrockenen Natrium-Harzes; G = 2,026 bis 2,048). In dieser Ausdrucksweise wird also die Menge des aufgenommenen Metalls bezogen auf die überhaupt maximal austauschbare Menge an Ion.

Abb. 2 läßt deutlich die bevorzugte Aufnahme der Schwermetalle Zink, Kobalt und Nickel gegenüber den Alkalien und auch gegenüber den Erdalkalien erkennen. Bei gleicher Konzentration in der wässerigen Lösung ist die Aufnahme der Schwermetalle viel größer als die der anderen Kationen. Die Reihenfolge stimmt durchaus mit dem aus Leitfähigkeitsmessungen gewonnenen Bilde überein. Über den Austausch gegen Wasserstoff-Ionen vgl. w. unten.

Es mag überraschen, daß die Selektivitätskonstanten nicht über den ganzen Konzentrationsbereich bestimmt wurden, nämlich für die Schwermetalle nur zwischen X_{Me} = 0,7 bis 1,0 und für die Alkalien nur zwischen X_{Me} = 0,25 bis 0,7.

[10]) Übrigens soll nicht behauptet werden, daß die Einfriertemperatur und damit die Viskosität der Austauscherharze lediglich durch den Wassergehalt beeinflußt wird. Zweifellos wird sich beispielsweise das Zinkharz auch bei gleichem Wassergehalt noch ein wenig anders verhalten als etwa das Natriumharz. Wir möchten jedoch meinen, daß in erster Linie der Wassergehalt wesentlich ist. – Es ist eine weitere Frage, warum die Schwermetallformen und die Säureform wenig quellen, die Alkaliformen stark quellen. Man könnte daran denken, daß die stark ionisierten Formen stark quellen und umgekehrt. Freilich passen in diese Vorstellung die Erdalkaliformen nicht zwanglos hinein.

Tabelle 2a

Austausch-Gleichgewicht der Na-Form mit anderen Ionen

Austausch Na-Harz gegen	C_{Me} (Äqu./l)	C_{Na} (Äqu./l)	X_{Me}	X_{Na}	$\frac{G \cdot m}{v_{Harz}}$ Äqu./l Harz	S
Zn	0,0012	0,1509	0,736	0,264	1,906	104,5
$G =$	0,00367	0,1677	0,819	0,181	1,982	96,4
2,048	0,00489	0,1729	0,843	0,157	2,013	103,1
	0,0075	0,1789	0,873	0,127	2,031	111
	0,0113	0,1835	0,896	0,104	2,052	122,3
	0,0170	0,1862	0,910	0,090	2,065	110,8
	0,0290	0,1904	0,930	0,070	2,082	113,8
	0,0399	0,1921	0,939	0,061	2,091	111,3
	0,0575	0,1948	0,950	0,050	2,102	118,9
	0,1138	0,1975	0,964	0,036	2,117	120,2
	0,2022	0,1992	0,973	0,027	2,123	123,5
	0,3245	0,2002	0,978	0,022	2,126	117,2
	0,4175	0,2008	0,981	0,019	2,129	123,9
Co	0,00131	0,1412	0,691	0,309	1,751	63,1
$G =$	0,00243	0,1531	0,750	0,250	1,794	64,6
2,042	0,00465	0,1631	0,799	0,201	1,832	61,5
	0,00566	0,1656	0,810	0,190	1,840	58,8
	0,00922	0,1730	0,846	0,154	1,867	61,9
	0,0189	0,1817	0,888	0,112	1,899	64,9
	0,0523	0,1899	0,929	0,071	1,929	65,6
	0,0840	0,1926	0,941	0,059	1,939	61,9
	0,1724	0,1959	0,958	0,042	1,951	61,5
	0,2653	0,1973	0,965	0,035	1,954	59,0
Ni	0,0023	0,1460	0,714	0,286	1,797	45,0
$G =$	0,00451	0,1573	0,770	0,230	1,842	41,5
2,042	0,0105	0,1722	0,843	0,157	1,899	50,9
	0,0302	0,1831	0,896	0,104	1,941	47,4
	0,0618	0,1889	0,924	0,076	1,963	47,1
	0,1072	0,1925	0,941	0,059	1,978	44,3
	0,2146	0,1952	0,955	0,045	1,988	42,4
	0,3832	0,1975	0,9655	0,0345	1,997	41,4
Ba	0,00116	0,1003	0,495	0,505	1,439	11,7
$G =$	0,00427	0,1297	0,639	0,361	1,493	12,8
2,026	0,00588	0,1389	0,685	0,315	1,512	15,0
	0,0153	0,01533	0,756	0,244	1,541	12,6
	0,0354	0,1661	0,820	0,180	1,567	12,6
	0,1112	0,1779	0,876	0,124	1,590	10,2
	0,2948	0,1860	0,917	0,083	1,607	9,7
	0,3896	0,1874	0,925	0,075	1,610	9,2
Ca	0,00365	0,1177	0,580	0,420	1,364	9,1
$G =$	0,0113	0,140	0,690	0,310	1,398	8,94
2,026	0,0251	0,1539	0,759	0,241	1,405	8,71
	0,0699	0,1683	0,8305	0,1695	1,422	8,31
	0,1202	0,1730	0,854	0,146	1,427	6,98
	0,2124	0,1785	0,880	0,120	1,433	6,4
	0,512	0,1867	0,920	0,080	1,442	6,75
	0,7885	0,1910	0,942	0,058	1,447	8,99
K	0,00965	0,0350	0,173	0,827		0,758
$G =$	0,0171	0,0475	0,234	0,766		0,849
2,026	0,0304	0,0605	0,298	0,702		0,845
	0,03941	0,0692	0,342	0,658		0,913
	0,0573	0,0786	0,388	0,612		0,87
	0,0716	0,0883	0,435	0,565		0,948
	0,1166	0,1012	0,500	0,500		0,870
	0,1465	0,1101	0,544	0,456		0,897
	0,1827	0,1143	0,565	0,435		0,815
	0,2802	0,1281	0,633	0,367		0,790
	0,399	0,1392	0,687	0,313		0,767

Tabelle 2a

Austausch Na-Harz gegen	C_{Me} (Äqu./l)	C_{Na} (Äqu./l)	X_{Me}	X_{Na}	$\frac{G \cdot m}{v_{Harz}}$ Äqu./l Harz	S
Li	0,030	0,0356	0,176	0,824		0,254
$G =$	0,0578	0,0503	0,248	0,752		0,288
2,026	0,0922	0,0606	0,299	0,701		0,281
	0,1135	0,0674	0,332	0,668		0,295
	0,2272	0,0866	0,427	0,573		0,284
	0,3794	0,1008	0,496	0,504		0,262
	0,5288	0,1108	0,546	0,454		0,252
	0,7402	0,1257	0,620	0,380		0,276

G bedeutet den Grenzwert des Austauschvermögens in Äqu./1000 g Harz.

Bei den Schwermetallen wird bei einer Beladung des Austauschers unter $X_{Me} = 0{,}7$ die Konzentration in der wässerigen Phase für eine hinreichend genaue analytische Bestimmung zu klein. Bei den Alkalien sind wir mit der Beladung nicht wesentlich über $X_{Me} = 0{,}7$ hinausgegangen, weil man sehr große Alkalikonzentrationen hätte anwenden müssen; vollständige Beladung ist ohnehin nur in alkalischer Lösung erreichbar, vgl. Abb. 4.

2. Die Selektivitätskonstanten

Für das Austauschgleichgewicht mit einem einwertigen Kation z. B.

$$\text{Na-Harz} + \text{K}^+ \rightarrow \text{K-Harz} + \text{Na}^+$$

sollte folgende Beziehung gelten

$$K = \frac{a_{\text{K Harz}} \cdot a_{\text{Na Lösg}}}{a_{\text{Na Harz}} \cdot a_{\text{K Lösg}}} \qquad [2]$$

und entsprechend für den Austausch mit einem zweiwertigen Kation, z. B.

$$2\,\text{Na-Harz} + \text{Zn}^{++} \rightarrow \text{Zn-Harz} + 2\,\text{Na}^+$$

die Beziehung

$$K = \frac{a_{\text{Zn Harz}} \cdot a^2_{\text{Na Lösg}}}{a^2_{\text{Na Harz}} \cdot a_{\text{Zn Lösg}}}. \qquad [3]$$

Setzt man jede Aktivität a aus der analytischen Konzentration C' (Mol/lit = Milli-Mol/cm³), dem Dissoziationsgrad α und einem Aktivitätskoeffizienten γ zusammen

$$a = C' \cdot \alpha \cdot \gamma \qquad [4]$$

so kann man für Gl. [2] (gleichwertige Ionen) auch schreiben

$$K = \frac{C'_{\text{K Harz}} \cdot C'_{\text{Na Lösg}}}{C'_{\text{Na Harz}} \cdot C'_{\text{K Lösg}}} A \cdot \Gamma, \qquad [5]$$

wenn man einführt

$$A = \frac{\alpha_{\text{K Harz}} \cdot \alpha_{\text{Na Lösg}}}{\alpha_{\text{Na Harz}} \cdot \alpha_{\text{K Lösg}}} \text{ und } \Gamma = \frac{\gamma_{\text{K Harz}} \cdot \gamma_{\text{Na Lösg}}}{\gamma_{\text{Na Harz}} \cdot \gamma_{\text{K Lösg}}}. \qquad [6]$$

Weiter kann in Gl. [5] offenbar gesetzt werden

$$\frac{C'_{\mathrm{K\,Harz}}}{C'_{\mathrm{Na\,Harz}}} = \frac{X_{\mathrm{K}}}{X_{\mathrm{Na}}}. \qquad [7]$$

Zieht man schließlich noch $A \cdot \Gamma$ in die Konstante K, so erhält man die scheinbare Selektivitätskonstante S

$$S = \frac{K}{A\,\Gamma} = \frac{X_{\mathrm{K}}}{X_{\mathrm{Na}}} \frac{C'_{\mathrm{Na}}}{C'_{\mathrm{K}}}. \qquad [8]$$

Führt man in Gl. [3] (ungleichwertige Ionen) in derselben Weise X ein, indem man setzt

$$(C'_{\mathrm{Zn}})_{\mathrm{Harz}} = X_{\mathrm{Zn}} \cdot \frac{G \cdot m}{2 v_{\mathrm{Harz}}}; \quad (C'_{\mathrm{Na}})_{\mathrm{Harz}} = X_{\mathrm{Na}} \cdot \frac{G \cdot m}{v_{\mathrm{Harz}}} \qquad [9]$$

(m = Menge des lufttrockenen Austauschers in Gramm, v_{Harz} = Volumen des gequollenen Harzes in cm³) und ferner die Normalität (Äqu./lit)

$$(C_{\mathrm{Zn}}{}^*)_{\mathrm{Lösg}} = 2C'_{\mathrm{Zn\,Lösg}} \qquad [10]$$

so erhält man

$$K = \frac{X_{\mathrm{Zn}} \cdot C^2{}_{\mathrm{Na}} \cdot v_{\mathrm{Harz}}}{X^2{}_{\mathrm{Na}} \cdot C_{\mathrm{Zn}}{}^* \cdot G \cdot m} \cdot A \cdot \Gamma. \qquad [11]$$

Während die Grenzkapazität G in allen Austauscherformen – wie zu erwarten – die gleiche ist, ändert sich das Volumen v_{Harz} wegen der unterschiedlichen Quellung verhältnismäßig stark. Wir wollen annehmen, daß es sich additiv nach

$$v_{\mathrm{Harz}} = X_{\mathrm{Zn}} \cdot v_{\mathrm{Zn}} + X_{\mathrm{H}} \cdot v_{\mathrm{H}} \qquad [12]$$

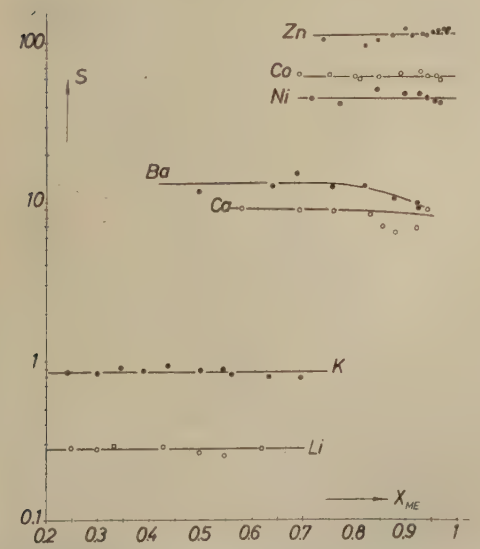


Abb. 3. Die Selektivitätskonstante S für den Austausch mit der Natriumform. Die Konstante S ist unabhängig von der Zusammensetzung

ändert. Die scheinbare Selektivitätskonstante erhält man dann zu

$$S = \frac{K}{A \cdot \Gamma} = \frac{X_{\mathrm{Zn}} \cdot C'^2{}_{\mathrm{Na}} \cdot v_{\mathrm{Harz}}}{X^2{}_{\mathrm{Na}} \cdot C_{\mathrm{Zn}}{}^* \cdot G \cdot m} \qquad [13]$$

Die so berechneten Selektivitätskonstanten zeigen über den ganzen Konzentrationsbereich – soweit untersucht – für jedes Gleichgewicht eine erstaunliche Konstanz, wie Abb. 3 angibt. Daraus folgt, daß das Produkt $A \cdot \Gamma$ in diesen Gleichgewichten unabhängig von der Konzentration sein muß.

3. Zur Abschätzung von S

Wir gehen von der Vorstellung aus, daß die wahren Gleichgewichtskonstanten, formuliert in den Aktivitäten der Ionen, immer $K = 1$ seien. Das muß zweifellos der Fall sein, wenn sich der Austauscher in der reinen Natriumform befinden und mit einer reinen Natriumsalzlösung ins Gleichgewicht setzen würde. Diese Behauptung ist selbstverständlich. Wenn sich die Natriumform mit dem Lithium- und Kaliumsalz ins Gleichgewicht setzt, so würde man ebenfalls $K = 1$ erwarten, wenn die Wechselwirkung der Anionen in der wässerigen und in der Harzphase mit dem Li- bzw. K-Ion die gleiche ist wie mit dem Na-Ion, m. a. W., wenn die Aktivitäten und Dissoziationsgrade der Li-, K- und Na-Lösungen in der wässerigen Phase wie in der Harzphase jeweils den gleichen Wert haben. In der Tat ist der beobachtete Unterschied in der Selektivitätskonstante zwischen den Alkalien nicht allzu groß und könnte durch unterschiedliches Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten Γ erklärbar sein, wenn wir vollständige Dissoziation, $A = 1$, wie in Neutralsalzen annehmen.

Das gleiche sollte für den Austausch mit Erdalkalien gelten. Wenn wir auch hier $A = 1$ annehmen, so wäre der beobachtete größere Unterschied in S auf einen größeren Unterschied in Γ ($\Gamma_{\mathrm{Ba}} \approx \Gamma_{\mathrm{Ca}} \approx 10 \cdot \Gamma_{\mathrm{Na}}$) zurückzuführen[11]), was vielleicht bei den zwei-

[11]) Dann müßte beim Austausch mit Ba und Ca $\Gamma_{\mathrm{Ba}} \approx 10\,\Gamma_{\mathrm{Na}}$ hauptsächlich durch γ_{Ba} bewirkt sein. – Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß der Aktivitätskoeffizient dann besonders stark von 1 abweicht, wenn das Salz schwerlöslich ist, wie hier das Ba- oder Ca-Anthranilat. Insofern würde ein Zusammenhang zwischen Selektivität und Schwerlöslichkeit bestehen. Man darf darüber jedoch nicht vergessen, daß die Schwerlöslichkeit eine Angabe für das Gleichgewicht Lösung/kristallisierter Bodenkörper darstellt, während im Austauscher das Metallsalz zweifellos nicht in kristallisierter Form vorliegen kann und daher ein Gleichgewicht zwischen zwei amorphen Phasen existiert.

wertigen Ionen denkbar erscheint. Beim Austausch mit den Schwermetallen liegen die Dinge insofern anders, als wir Komplexe annehmen, die nur zu einem geringen Teil dissoziiert sind. An Stelle von $A = 1$ sollte dann gelten $A = \alpha_{Zn} \ll 1$. Über Γ ist nichts sicheres zu sagen; im folgenden wollen wir $\Gamma \approx 1$ annehmen.

Unsere Betrachtungen lassen sich dahin zusammenfassen, daß wir die eigentliche Gleichgewichtskonstante K setzen zu

$$K = A \cdot \Gamma \cdot S = 1 \text{ oder } \frac{1}{S} = A \cdot \Gamma. \quad [14]$$

Die Werte $\frac{1}{S}$ (Tab. 3) verstehen wir also bei den Alkalien und Erdalkalien als Werte Γ, bei den Schwermetallen als Dissoziationsgrade α der Komplexe.

D. Die Wasserstoff-Form im Austauschgleichgewicht mit anderen Metall-Formen

1. Experimentelles Ergebnis

Bringt man die Austauscherformen mit Salzsäure verschiedener Konzentration in Berührung, so stellt sich ein Gleichgewicht ein, z. B.

$$\text{Na-Harz} + H^+ \rightleftarrows \text{H-Harz} + Na^+.$$

In Abb. 4 ist die im Harz verbliebene Menge an Metall n_{Me}, ausgedrückt in Äquivalenten/Gramm des lufttrockenen Harzes, gegen den p_H-Wert der damit im Gleichgewicht befindlichen Lösung aufgetragen. Die Kurven erinnern ihrem Typ nach an Neutralisationskurven. Der Wendepunkt liegt jedoch keineswegs bei ein und demselben p_H-Wert, sondern ist um so mehr in das saure Gebiet verschoben, je bevorzugter das entsprechende Kation aufgenommen wird. Man findet die gleiche Reihenfolge in der Selektivität, wie sie aus den Austauschgleichgewichten mit der Natrium-Form und aus den Leitfähigkeitsmessungen hervorgeht.

Es mag darauf hingewiesen sein, daß die Erdalkaliformen und noch mehr die Alkaliformen im Gleichgewicht mit reinem Wasser ($p_H = 7$) nicht ihre volle Beladung erreichen. Dazu ist es vielmehr nötig, die Harze mit schwach alkalischen Lösungen zu schütteln. Das bedeutet offenbar, daß auch die wenigen, in reinem Wasser vorhandenen Wasserstoff-Ionen mit den Erdalkali- und Alkali-Ionen mit einigem Erfolg um die im Austauscher freien Plätze konkurrieren. Erst die Schwermetall-Ionen werden so scharf aufgenommen, daß die Wasserstoff-Ionen des Wassers fast keinen Platz mehr besetzen können.

2. Berechnung mit einer Selektivitäts-„Konstanten"

Wir versuchen im folgenden, aus den Kurven der Abb. 4 die in Gl. [8] bzw. [13] definierten Selektivitätskonstanten zu errechnen. Aus der in 1 g lufttrockenem Austauscher verbliebenen Metallmenge n_{Me} ist der Äquivalentbruch

$$X_{Me} = \frac{n_{Me}}{G}$$

leicht anzugeben. Es folgt der Äquivalentbruch des Wasserstoff-Ions zu

$$X_H = \frac{G - n_{Me}}{G}.$$

In der wässerigen salzsauren Phase ergibt sich die analytische Konzentration des Wasserstoff-Ions C'_H aus dem p_H-Wert

$$C'_H = C_{H^+} = 10^{-p_H},$$

und diejenige des Metall aus dem Verlust des Austauschers zu

$$C'_{Me} = \frac{(G - n_{Me})\, m}{v_{Lösg}} = \frac{X_H \cdot G \cdot m}{v_{Lösg}} \quad [15]$$

für die einwertigen Metalle (m = Menge des Austauschers in g) bzw.

$$C'_{Me} = \frac{1}{2}\frac{(G - n_{Me})\, m}{v_{Lösg}} = \frac{1}{2}\frac{X_H \cdot G \cdot m}{v_{Lösg}}$$

[Millimol/cm³ oder Mol/lit] [16]

für die zweiwertigen Metalle. Damit erhält man im Falle der Alkalien, z. B. Na, folgende Formulierung

$$S = \frac{X_H}{X_{Na}} \cdot \frac{C'_{Na}}{C_{H^+}} = \frac{X_H^2 \cdot G \cdot m}{X_{Na} \cdot C_{H^+} \cdot v_{Lösg}} \quad [17]$$

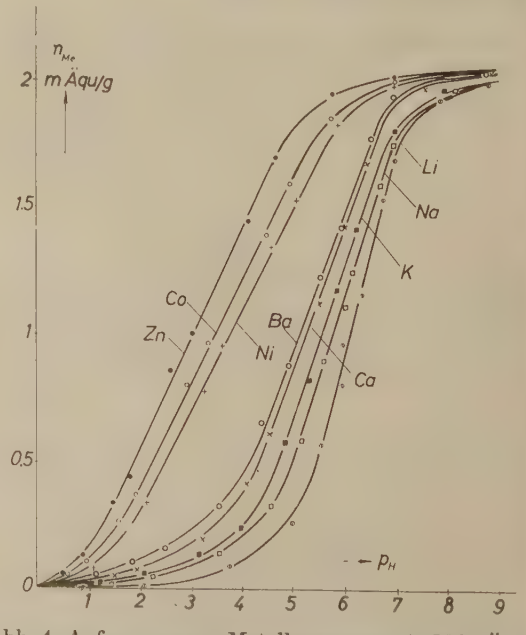


Abb. 4. Aufgenommene Metallmenge μ_{Me} in Milli-Äquivalenten pro Gramm Harz in Abhängigkeit vom p_H-Wert der Lösung

oder logarithmiert und umgeformt

$$p_H = -\log \frac{G \cdot m}{v_{Lösg}} - 2 \log X_H + \log X_{Na} + \log S \quad [18]$$

und entsprechend für die zweiwertigen Metalle, z. B. Zn^{++}, mit sinngemäßer Verwendung von Gl. [9] und [10]

$$S = \frac{X_H^2 \cdot C'_{Zn} \cdot G \cdot m}{X_{Zn} \cdot C_{H^+}^2 \cdot v_{Harz}} = \frac{X_H^3 \cdot G^2 \cdot m^2}{X_{Zn} \cdot v_{Harz} \cdot v_{Lösg} \cdot C_H^2} \quad [19]$$

oder logarithmiert

$$p_H = -\frac{1}{2} \log \frac{G^2 \cdot m^2}{v_{Harz} \cdot v_{Lösg}} - \frac{3}{2} \log X_H + \frac{1}{2} \log X_{Zn} + \frac{1}{2} \log S. \quad [20]$$

Wir entnehmen jetzt den Kurven der Abb. 4 eine Selektivitätskonstante S, indem wir den Wert bei halbem Austausch $X_{Me} = X_H = \frac{1}{2}$ zugrunde legen. Versucht man nun nach Gl. [18] bzw. [20] die ganze Kurve mit dieser Selektivitätskonstanten zu konstruieren, so verlaufen diese Kurven wesentlich steiler als die experimentell gefundenen, wie in Abb. 5 für die Zink-Form und die Natrium-Form noch einmal gesondert gezeigt

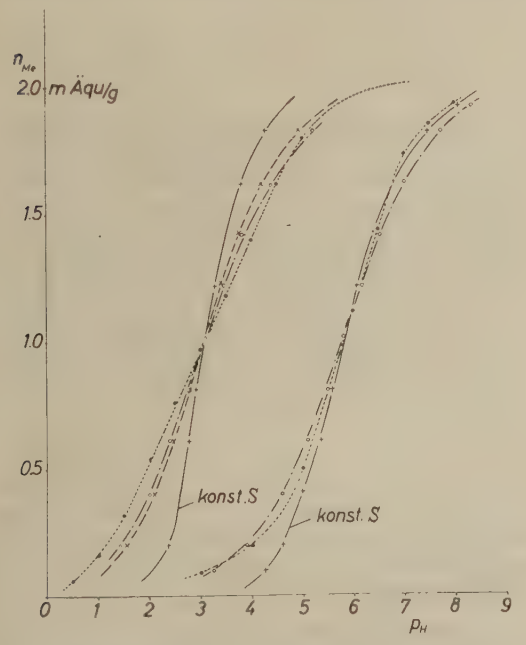


Abb. 5. Vergleich der berechneten und der experimentell gefundenen Kurve für die Aufnahme n_{Me} in Abhängigkeit vom p_H-Wert. Links: Austausch mit Zink: • = beobachtet; ○ = berechnet mit Rückdrängung nach Gl. [33] × = desgl. nach Gl. [37]; + = berechnet mit konstantem S nach Gl. [20], rechts für den Austausch mit Natrium • = beobachtet, ○ = berechnet mit Rückdrängung nach Gl. [23], + = berechnet mit konstantem S nach Gl. [20]

wird. Natürlich kann man durch Wahl einer anderen Konstanten S die Kurve nach links oder rechts verschieben, aber damit ebensowenig eine Übereinstimmung erzielen.

3. Berechnung unter Berücksichtigung der Rückdrängung der Dissoziation der Austauschersäure

Die Abflachung der beobachteten gegenüber der mit einem konstanten Wert von S berechneten Kurven in der Abb. 5 läßt sich, wenigstens bei den Alkalien und Erdalkalien, als Rückdrängung der Dissoziation der Austauschersäure durch das in der gleichen Phase befindliche Salz erklären. Infolge der starken Wirkung durch die ersten Alkali- oder Erdalkalianteile ($X_{Me} \ll 1$) wird die Kurve hier stark verflacht. Bei höheren Anteilen bringt dieser Effekt nicht mehr viel und die Kurve verläuft dann steiler, ganz entsprechend der Beobachtung.

Zur Berechnung fassen wir die Harzphase als eine Lösung von z. B. Natrium-Anthranilat und Anthranilsäure auf. Es gilt dann (D_H = Dissoziationskonstante der „Anthranil"säure)

$$D_H = \frac{C_H \cdot C_{An}}{C_{HAn}}; \quad C_H = D_H \frac{C_{HAn}}{C_{An}} \approx D_H \frac{X_H}{X_{Na}}, \quad [21]$$

wenn wir vollständige Dissoziation des Anthranilats und sehr geringe der Anthranilsäure annehmen. Führen wir noch

$$(C_{Na})_{Harz} = X_{Na} \cdot \frac{G \cdot m}{v_{Harz}}$$

und $(C_{Na})_{Lösg}$ nach Gl. [15] ein, so läßt sich das Austauschgleichgewicht, wenn wir mangels besserer Kenntnis $\Gamma = 1$ setzen, formulieren zu

$$\left(\frac{C_H}{C_{Na}}\right)_{Harz} \cdot \left(\frac{C_{Na}}{C_H}\right)_{Lösg} = \frac{X_H^2 \cdot D_H \cdot v_{Harz}}{X_{Na}^2 \cdot v_{Lösg} \cdot C_{H\,Lösg}} = K = 1, \quad [22]$$

worin die Werte C die wahren Ionenkonzentrationen bedeuten, oder logarithmiert

$$p_H = -2 \log X_H + 2 \log X_{Na} - \log \frac{D_H v_{Harz}}{v_{Lösg}}. \quad [23]$$

In diesem Ausdruck fehlt eine von der Konzentration unabhängige Selektivitätskonstante. Die nach Gl. [23], also unter Berücksichtigung der Rückdrängung berechnete Kurve ist in Abb. 5 eingezeichnet. Sie wurde bei $X_{Na} = X_H = \frac{1}{2}$ mit der beobachteten Kurve zur Deckung gebracht, der sie sich aber auch auf dem übrigen Verlauf recht gut anpaßt. Noch bessere Übereinstimmung

würde man erzielen, wenn man auch das unterschiedliche Volumen des gequollenen Harzes in der reinen Natriumform und der reinen Wasserstofform berücksichtigen würde; die Korrektur läuft im richtigen Sinne, soll hier aber im einzelnen nicht durchgeführt werden.

Die gleiche Kurve sollte für den Austausch mit allen Austauscherformen gelten, bei denen man vollständige Dissoziation erwarten darf. Der beobachtete geringe Unterschied mit der Lithium- und der Kaliumform von etwa 0,3 Einheiten des p_H-Wertes entspricht einem Faktor 2 und könnte als Unterschied des Aktivitätsverhältnisses Γ verstanden werden.

Der größere Abstand der Erdalkalikurven zur Na-Kurve (etwa 0,6 p_H-Einheiten) könnte vielleicht ebenfalls noch als Unterschied in Γ angesehen werden.

Für den besonders schwierigen Austausch der Schwermetallformen – die Kurven liegen weit von der Na-Kurve entfernt im sauren Gebiet – muß dagegen die geringe Dissoziation der Anthranilate verantwortlich gemacht werden. Wenn man folgende Dissoziation unterstellt

$$\text{Zn-Anthranilat} \rightleftarrows Zn^{++} + 2 \text{ Anthranilat-Ionen},$$

kann man jedoch offenbar keine Rückdrängung der Dissoziation der Austauschersäure durch den Schwermetallkomplex in der Harzphase erwarten, da beide Stoffe nur schwach dissoziiert sind.

Es sollte nämlich in der gequollenen Harzphase gelten:
für das Komplexsalz im Austauscher

$$D_{Zn} = \frac{C_{Zn} \cdot C_{An}^2}{C_{Zn\,An}} \qquad [24]$$

und für die Austauschersäure

$$D_H = \frac{C_H \cdot C_{An}}{C_{H\,An}} . \qquad [25]$$

Daraus erhält man mit

$$C_{H\,An} \approx X_H \cdot \frac{G \cdot m}{v_{Harz}} \text{ und } C_{Zn\,An} \approx X_{Zn} \cdot \frac{G \cdot m}{2\, v_{Harz}} \qquad [26]$$

$$\left(\frac{C_H^2}{C_{Zn}}\right)_{Harz} = \frac{D_H^2}{D_{Zn}} \cdot \frac{C_{H^2\,An}}{C_{Zn\,An}} = \frac{D_H^2 X_H^2 \cdot 2\,G \cdot m}{D_{Zn} X_{Zn} \cdot v_{Harz}} \qquad [27]$$

und schließlich (bei $\Gamma = 1$) für das Austauschgleichgewicht mit

$$C_{Zn} = \frac{X_H \cdot G \cdot m}{2 \cdot v_{Lösg}}$$

nach Gl. [16]

$$\left(\frac{C_H^2}{C_{Zn}}\right)_{Harz} \cdot \left(\frac{C_{Zn}}{C_{H^2}}\right)_{Lösg} = \frac{G^2 \cdot m^2}{v_{Harz} \cdot v_{Lösg}} \cdot \frac{D_H^2}{D_{Zn}} \cdot \frac{X_H^3}{X_{Zn}} \frac{1}{C_H^2} = 1 \qquad [28]$$

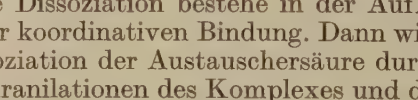
oder logarithmiert

$$p_H = -\frac{1}{2} \log \left(\frac{G^2 m^2}{v_{Harz} \cdot v_{Lösg}}\right) - \frac{1}{2} \log \frac{D_H^2}{D_{Zn}} - \frac{3}{2} \log X_H + \frac{1}{2} \log X_{Zn}. \qquad [29]$$

Diese Gleichung ist, abgesehen von den Konstanten, identisch mit Gl. [20], die sich für einen konstanten Wert von S ergab, und liefert daher die gleiche, zu steile Kurve (Abb. 5).

4. Berechnung bei Annahme eines komplexen Schwermetallions

Man gelangt jedoch mit folgenden Annahmen zu einer sehr viel besseren Wiedergabe der Beobachtung: Der Komplex möge vollständig elektrolytisch gespalten vorliegen, wie ein gewöhnliches Neutralsalz, aber unter Aufrechterhaltung der koordinativen Bindung, etwa in der Form:



Seine Dissoziation bestehe in der Auflösung dieser koordinativen Bindung. Dann wird die Dissoziation der Austauschersäure durch die Anthranilationen des Komplexes und die des Komplexes durch die NH_2-Gruppen der Säure zurückgedrängt. Wir versuchen die Berechnung nach zwei Modellvorstellungen.

a) Die Dissoziation des Komplexes möge in der Spaltung der koordinativen Bindung zur NH_2-Gruppe unter Bildung von 2 freien Aminogruppen bestehen

$$\sim\!\!\sim NH_2 \ldots Zn^{++} \ldots H_2N \sim\!\!\sim \rightleftarrows Zn^{++} + 2\, NH_2 \sim\!\!\sim .$$

Weiter sollen an diesem Gleichgewicht sämtliche freien NH_2-Gruppen, insbesondere auch diejenigen aus der Anthranilsäure, teilnehmen. (Wegen der zu fordernden Elektroneutralität kann dennoch niemals mehr H^+ und Zn^{++} aufgenommen werden, als der maximalen Austauschkapazität G entspricht.) Umgekehrt sollen die Anthranilat-Ionen des Zn-Komplexes am Dissoziationsgleichgewicht der Austauschersäure beteiligt sein. Mit diesem Ansatz erhält man

$$D_{Zn} = \frac{C_{Zn} \cdot C^2_{NH_2}}{C_{Zn \cdot An}} \qquad [30]$$

mit

$$C_{NH_3} \approx C_{HAn} \approx X_H \cdot \frac{G \cdot m}{v_{Harz}}$$

und

$$C_{Zn\,An} \approx X_{Zn} \frac{G \cdot m}{2\, v_{Harz}}$$

und

$$D_H = \frac{C_H \cdot C_{An}}{C_{HAn}} \qquad [31]$$

mit

$$C_{An} \approx X_{Zn} \frac{G \cdot m}{v_{Harz}}$$

und

$$C_{HAn} \approx X_H \frac{G \cdot m}{v_{Harz}}.$$

Damit ergibt sich das Austauschgleichgewicht zu

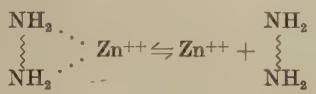
$$\left(\frac{C_H^2}{C_{Zn}}\right)_{Harz} \cdot \left(\frac{C_{Zn}}{C_H^2}\right)_{Lösg} = \frac{G^2 \cdot m^2}{v_{Harz} \cdot v_{Lösg}} \cdot \frac{D_H^2}{D_{Zn}} \cdot \frac{X_H^5}{X_{Zn}^3} \cdot \frac{1}{C_H^2} = 1 \qquad [32]$$

oder logarithmiert

$$p_H = -\frac{1}{2} \log \frac{G^2 m^2}{v_{Harz}\, v_{Lösg}} - \frac{1}{2} \log \frac{D_H^2}{D_{Zn}} - \frac{5}{2} \log X_H + \frac{3}{2} \log X_{Zn}. \qquad [33]$$

Die nach dieser Gleichung berechnete und für $X_H = X_{Zn} = \frac{1}{2}$ zur Deckung gebrachte Kurve gibt die Beobachtungen an der Zn-Form hinreichend gut wieder und ebenso an der Co- und Ni-Form, die sich nur durch die veränderte Dissoziationskonstante D_{Co} bzw. D_{Ni} unterscheiden.

b) Weiter sei der Fall der folgenden Dissoziation erörtert



d. h., es möge (bei ebenfalls vollständiger elektrolytischer Dissoziation) der Komplex in ein Diamin, statt in zwei Monoamine zerfallen[12]).

Dann gilt

$$D_{Zn} = \frac{C_{Zn} \cdot C_{(NH_3)_2}}{C_{ZnAn_2}} \qquad [36]$$

mit

$$C_{(NH_3)_2} = X_H \cdot \frac{1}{2} \frac{G \cdot m}{v_{Harz}}$$

und

$$C_{ZnAn_2}X = Zn \cdot \frac{1}{2} \frac{G \cdot m}{v_{Harz}}$$

und man erhält

$$p_H = -\frac{1}{2} \log \frac{1}{2} \frac{G \cdot m}{v_{Lösg}} - \frac{1}{2} \log \frac{D_H^2}{D_{Zn}} - 2 \log X_H + \frac{3}{2} \log X_{Zn} \qquad [37]$$

Auch diese Kurve ist in Abb. 5 eingetragen.

E. Vergleich der Austauschgleichgewichte untereinander und mit den Leitfähigkeiten

Zu diesem Vergleich muß zunächst hervorgehoben werden, daß beiden Versuchen gemeinsam nur der Dissoziationsgrad α ist, während im übrigen die Leitfähigkeit durch die reziproke Viskosität f und den Leitfähigkeitskoeffizienten φ, das Austauschgleichgewicht dagegen durch den Aktivitätskoeffizienten γ – der keineswegs mit φ übereinzustimmen braucht – bestimmt wird. Alle diese Werte sind nur unsicher bekannt; es braucht daher nicht zu verwundern, wenn nur eine leidliche Übereinstimmung dieser Versuche untereinander erzielt werden kann.

Wir wollen jetzt prüfen, wie weit die errechneten Dissoziationsgrade untereinander übereinstimmen und weiter in ihrer Änderung mit der Konzentration den Beobachtungen genügen.

Aus den Austauschkurven der Alkali- und Erdalkaliformen mit Salzsäure läßt sich nach Gl. [23] die Dissoziationskonstante D_H der Austauschersäure berechnen. In Tab. 3 sind die p_H-Werte für $X_{Me} = X_H = \frac{1}{2}$ angegeben, ferner Werte log D_H, berechnet mit $v_{Harz} \approx 0{,}95$ cm³ (entsprechend 1 g lufttrockenem Austauscher) und $v_{Lösg} = 10$ cm³ und schließlich der Dissoziationsgrad log $\alpha_0 = \frac{1}{2} \log \left(D_H \frac{v_{Harz}}{G \cdot m}\right)$ in der reinen H-Form (also ohne einen Metallgehalt). Diese Dissoziationsgrade stimmen mit dem aus der Leitfähigkeit ermittelten (Tab. 3, letzte Spalte) hinreichend überein.

Aus dem Schwermetallaustausch mit Salzsäure bei $X_H = X_{Me} = \frac{1}{2}$ lassen sich dann mit bekanntem D_H (wir benutzen

[12]) Diese Formulierung ist keineswegs unberechtigter als die unter a), weil im Austauscher in Wirklichkeit weder eine monovalente, noch eine bivalente, sondern eine polyvalente Verbindung vorliegt.

Tabelle 3

Vergleich der Dissoziationsgrade α_0 der einzelnen Austauscherform, ermittelt aus Austauschgleichgewichten mit der Säureform, mit der Natriumform und aus Leitfähigkeiten

	Austausch mit der Säure-Form			Austausch mit der Natrium-Form	aus Leitfähigkeit
	$pH^1/_2$	$\log D_H$	$\log \alpha_0$ (für $X_H = 1$)		$\log \alpha_0$ (für $X_H = 1$)
Ba	5,19	—4,16	—2,25		
Ca	5,30	—4,27	—2,32		
K	5,60	—4,57	—2,46		
Na	5,83	—4,80	—2,57		—2,47
Li	6,16	—5,13	—2,74		

		$\log D_{Me}$		$\log \alpha_0$ (für $X_{Me} = 1$)		$\log \alpha_0 = X - \log S$	$\log \alpha_0$ (für $X_{Me} = 1$)
		Fall a)	Fall b)	Fall a)	Fall b)		
Zn	3,10	—4,36	—4,70	—1,67	—2,37	—2,04	—2,33
Co	3,53	—3,50	—3,84	—1,39	—1,94	—1,79	—2,26
Ni	3,82	—2,92	—3,26	—1,16	—1,65	—1,65	—2,17

$\log D_H = -4{,}80$) nach Gl. [33], [35] und [37], die Dissoziationskonstanten der Komplexe D_{Zn}, D_{Co}, bzw. D_{Ni} angeben. Die Zahlenwerte sind natürlich für die verschiedenen Dissoziationsmöglichkeiten (Fall a und b) verschieden. Aus den Konstanten ergeben sich die Dissoziationsgrade α_0 der reinen gequollenen Schwermetallformen (Tab. 3) nach

Fall a) $$\log \alpha_0 = \frac{1}{3} \log \left(D_{Zn} \cdot \left[\frac{2\, v_{Harz}}{G \cdot m} \right]^2 \right) \quad [38]$$

Fall b) $$\log \alpha_0 = \frac{1}{2} \log \left(D_{Zn} \cdot \frac{2\, v_{Harz}}{G \cdot m} \right). \quad [39]$$

Weiter lassen sich die Dissoziationsgrade α_0 der Schwermetallkomplexe auch aus dem Austausch mit der Na-Form herleiten gemäß Gl. [14], wonach $K = 1$ oder $S = \frac{1}{A\Gamma}$. Setzen wir wieder $\Gamma = 1$ (mangels besserer Kenntnis) und $A = \alpha_0$, weil abgesehen vom Komplex alle anderen Salze völlig dissoziiert sein dürften, so ergibt sich (Tab. 3)

$$S = \frac{1}{\alpha_0}.$$

Auch diese beiden aus Austauschversuchen ermittelten Dissoziationsgrade α_0 stimmen mit dem aus der Leitfähigkeit hinreichend überein, wenigstens, wenn wir Dissoziation nach b) annehmen.

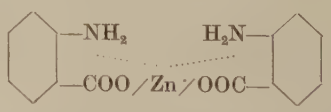
In den Alkali- und Erdalkaliformen haben wir schließlich vollständige Dissoziation $\alpha = 1$ angenommen. Dann wird für deren Austausch untereinander die Selektivitätskonstante S nur durch Γ festgelegt, das, obwohl für die einzelnen Formen verschieden, doch mit einer Streuung von 10 bis 20% von der Zusammensetzung unabhängig sein könnte, entsprechend der Beobachtung an diesen Gleichgewichten.

Beim Gleichgewicht zwischen den Schwermetallformen und dem Na^+-Ion tritt dagegen eine beträchtliche und nicht geklärte Schwierigkeit auf. Dieser Austausch kann mit konstantem S, d. h. konstantem von der Zusammensetzung unabhängigen Dissoziationsgrad α dargestellt werden, während der Austausch mit H^+-Ionen gerade ein variables α verlangt, verständlich als Rückdrängung. Im ersteren Fall dürfte ein schwach alkalisches Milieu (infolge Hydrolyse des Na-Salzes) vorliegen, in letzterem Fall ein mehr oder weniger saures Milieu. Warum jedoch gerade das Na-Salz nicht rückdrängend auf die Dissoziation des Schwermetallkomplexes wirkt, wohl aber die freie Säure, dafür vermögen wir keine Erklärung zu geben.

F. Experimentelle Angaben

1. Herstellung des Austauschers; Dichte und Wassergehalt

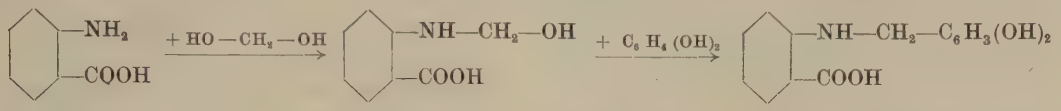
Der hier benutzte Austauscher[13]) sollte eine Gruppe enthalten, die mit Zn und anderen Schwermetallionen einen Komplex bildet. Das ist der Fall bei der Anthranilsäure, die koordinativ Zn bindet.



Bei der gemeinsamen Kondensation von Resorcin, Formaldehyd und Na-Anthranilat wird vermutlich zunächst ein Zwischenprodukt gebildet, welches dann viel schneller als

[13]) Vgl. auch Jenckel, E. und H. v. Lillin, Forsch.-Ber. d. Wirtsch. u. Verk. Min. für Nordrh.-Westf. Nr. 133 (Opladen 1955).

mit einem zweiten Molekül Anthranilsäure mit dem Resorcin reagiert und damit in das entstehende Resorcin-Formaldehyd-Harz eingebaut wird.



Nachdem durch Versuche das optimale Verhältnis der Komponenten festgestellt war[14]), wurde der Austauscher in seinen verschiedenen Formen nach folgendem Rezept hergestellt:

330,3 g Resorcin, 288,0 g Anthranilsäure und 85,0 g NaOH werden in 1 Liter Wasser gelöst und der Lösung in einem Schub 478,6 g Formalinlösung (40%ig) zugefügt. Unter Erwärmen entsteht ein gelbes ziemlich sprödes Gel, welches zerkleinert und im Trockenschrank bei 100° einer 8-stündigen Nachkondensation[15]) und Trocknung unterworfen wird. Das entstandene schwarze spröde Harz wird gemahlen, in Wasser zwei Wochen lang gründlich ausgewaschen, an der Luft getrocknet und in mehrere Kornfraktionen zerlegt. Die Fraktion 0,5 bis 1 mm Durchmesser wurde für die durchgeführten Versuche verwendet. Proben dieser Fraktion, etwa je 15 g, wurden mit den verschiedenen Kationen beladen, indem sie mit 500 ccm einer Lösung überschüttet wurden, die in bezug auf das gewünschte Kation 3-normal war. Nach 14 Tagen, in denen die Lösung mehrfach erneuert war, konnte mit einem völligen Austausch der ursprünglich vorhandenen Natrium-Ionen gegen die gewünschten Kationen gerechnet werden. Der Austauscher wurde nun in destilliertem Wasser so lange gewaschen, bis in der ablaufenden Flüssigkeit kein Kation mehr nachgewiesen werden konnte.

Zur Bestimmung der vom Harz aufgenommenen Menge an Kation wurde der Austauscher in einer 1-normalen, mehrmals erneuerten Salzsäure mehrere Tage stehen gelassen und die vereinigten Salzsäureauszüge zum größten Teile eingedampft. In dem Rest wurden die Kationen Ni, Co, Cu, Zn und Ca mit n-10-Komplexon-3-Lösung titriert, Ba wurde als Sulfat und Na, K, Li nach völligem Eindampfen durch argentometrische Titration der entstandenen Alkalichloride bestimmt. In den Austauschversuchen wurde Na wenn möglich flammenphotometrisch, sonst neben Li (mit Cholin-Phosphorsäure) und K (mit Na-Tetraphenyloborat, „Kalignost") als Differenz nach argentometrischer Titration der Gesamtchloride ermittelt.

Zur Bestimmung der Dichte des gequollenen Harzes muß dieses von der wässerigen Phase getrennt werden. Wir haben schließlich nach verschiedenen unbefriedigenden Versuchen die Trennung durch Abzentrifugieren in einer geeigneten Siebzelle (Abb. 6) durchgeführt, wobei zur Herabsetzung der Haftfestigkeit des Wassers an den Harzkörnern diesem eine Spur einer oberflächenaktiven Substanz[16]) zugesetzt wurde. Es wurde mit 8000 Umdrehungen pro Minute über 5 Minuten zentrifugiert. Das so von anhaftendem Wasser befreite gequollene Harz ließ sich bei einer Einwaage von 2 g mit einer Wägegenauigkeit von 5 mg = 0,25% Fehler bestimmen. Doppelt so langes Zentrifugieren hatte keinen weiteren Einfluß. Anschließend wurden die Dichten (Tab. 4) durch Einbringung des gequollenen Harzes in ein 10 cm³-Pyknometer unter Wasser bestimmt, woraus sich dann leicht das wahre Volumen des gequollenen Harzes errechnen läßt.

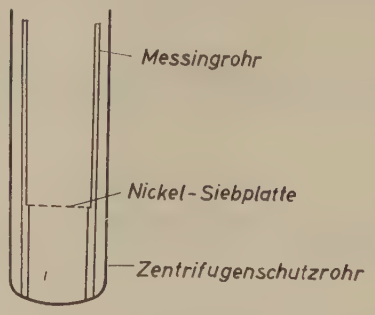


Abb. 6. Siebzelle zur Trennung des gequollenen Austauschers von anhaftendem Wasser durch Zentrifugieren

Zur Bestimmung des Quellwassers wurde das gequollene Harz in einer Trockenpistole scharf getrocknet und aus dem Gewichtsunterschied die aufgenommene Menge Quellwasser berechnet. Die so ermittelte Quellung,

[14]) Vgl. ferner: Gregor, H. P., J. Am. Chem. Soc. **70**, 1293 (1948); Reichenberg, W. und K. W. Pepper, Z. Elektrochem. **57**, 183 (1953); Baumann, W. C. und J. Eichhorn, J. Am. Chem. Soc. **69**, 2830 (1947).

[15]) Etwa 15% der eingesetzten Anthranilsäure werden nicht eingebaut.

[16]) Waschmittel „Pril" der Fa. Fewa-Werk, Düsseldorf.

Tabelle 4

Dichte, Quellung und Konzentration in den einzelnen gequollenen Austauscherformen

Kation	Gewicht (g)	Dichte (g/ccm)	Trockenverlust (g)	Quellung (g H_2O/1 g trock. Austauscher)		Gehalt an Kation (m-Äquival.)	Konzentration (Äquival./Lit. gequ. Harz)
H	2,2303	1,333	0,5116	0,298		3,140	1,877
Ni	2,1928	1,396	0,5573	0,341		3,136	2,000
Co	2,1790	1,399	0,5384	0,328		3,195	1,961
Cu	2,3851	1,398	0,5409	0,294	0,321	2,753	1,678
Zn	2,4309	1,407	0,5698	0,306		3,586	2,132
Ba	2,4244	1,426	0,6165	0,342		2,762	1,622
Ca	2,1993	1,360	0,5593	0,341		2,441	1,45
Li	2,7787	1,293	0,9643	0,531		2,463	1,149
Na	2,6903	1,317	0,8902	0,495	0,497	2,523	1,232
K	2,6631	1,325	0,8470	0,464		2,466	1,227

ausgedrückt in Gew.% Wasser – bezogen auf das trockene Harz – ist ebenfalls in Tab. 4 angegeben.

2. Durchführung der Leitfähigkeitsmessung[17])

Es wurden zwei hintereinandergeschaltete, senkrecht stehende, rohrförmige Glaszellen (Durchmesser: 1 bis 1,5 cm) verwendet, in denen sich je ein Paar perforierter, den Querschnitt des Rohres ausfüllender platinierter Platinelektroden im Abstand von 2 bis 4 cm gegenüberstanden. In dem einen Rohr, das zur Aufnahme des gekörnten[18]) Harzes bestimmt war, war die obere Elektrode in der Längsrichtung mit Hilfe eines zylindrischen Schliffes (Injektionsspritzenkolben) verschiebbar angeordnet. In der anderen Zelle, die zur Messung der Leitfähigkeit des durchströmenden Wassers diente, war der Elektrodenabstand unveränderlich. In beiden Zellen floß das Wasser von unten zu und oben wieder ab. Alle Einzelheiten gehen aus Abb. 7 hervor[19]).

Das die Zellen durchfließende Wasser hatte eine Eigenleitfähigkeit von etwa 8 bis $9 \cdot 10^{-7}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ und stammte aus einer vollentsalzenden Ionenaustauscheranlage. Zur Entfernung von Luft, die sich mit Vorliebe am Harz in Blasenform abscheidet, wurde das Wasser vorher in einem je 6 Liter fassenden Jenaer Glaskolben ausgekocht und sofort zur Messung verwendet. Je 4 solcher

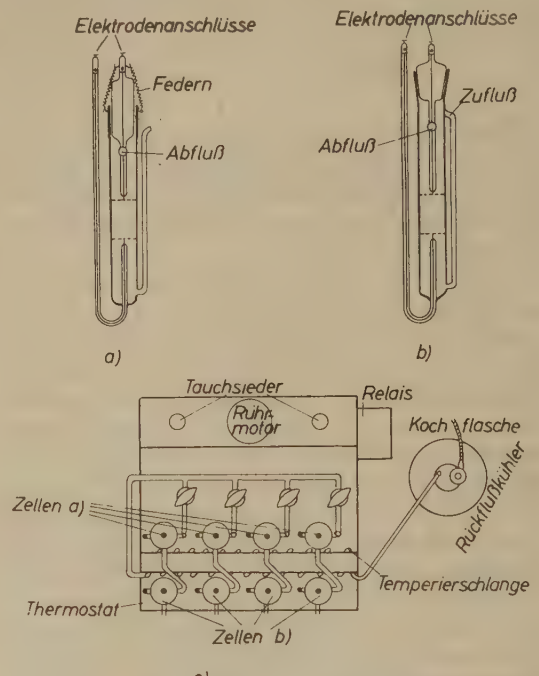


Abb. 7. Zur experimentellen Durchführung der Leitfähigkeitsmessung: a) Elektrodenzelle zur Messung der Leitfähigkeit des gekörnten Harzes; b) Elektrodenzelle zur Messung der Leitfähigkeit des durchströmenden Wassers; c) Gesamtanlage in Aufsicht

Meßzellen befanden sich in einem gemeinsamen Thermostaten, der außerdem eine Glasrohrschlange zur Temperierung des durchfließenden Wassers enthält. Der Widerstand R wurde mit einer Wheatstoneschen Brückenschaltung nach Stöhr und Cruse[20]) mit einem 1000 Hz-Röhrengenerator als Stromquelle gemessen.

Zur Umrechnung der gemessenen Widerstände R in spezifische Leitfähigkeiten K_m nach $K_m = \frac{R}{C}$ benötigt man die Zellkonstante C. Sie läßt sich aus dem Zellquerschnitt und den Elektrodenabstand, gemessen mit einer Schieblehre, berechnen. Wir haben uns überzeugt, daß die übliche experimentelle Eichung mit 1/100 KCl-Lösung zu Werten C führt, die sich von den berechneten nur um einige Promille unterscheiden.

Etwa 3 bis 4 cm^3 des ausgewaschenen gequollenen Harzes wurden in die Meßzelle ein-

[17]) In Anlehnung an Heyman, E. und J. J. O'Donnell, J. Coll. Sci. 4, 405 (1949) und K. S. Spiegler, J. Electrochem. Soc. 303 C, Techn. Rev. Nov. 1953.

[18]) Über Messungen an Folien vgl.: Schmid, G. und H. Schwarz, Z. Elektrochem. 55, 295 (1951); Manecke, G. und Laupenmühlen, Z. phys. Chem. (NF) 2, 336 (1955).

[19]) Das abfließende Wasser wurde auf Metallionen, die aus dem Harz infolge Hydrolyse (Austausch mit den im Wasser vorhandenen H^+-Ionen) hätten herausgelöst sein können, untersucht. Die herausgelöste Menge an Metallionen war jedoch äußerst gering und analytisch kaum erfaßbar.

[20]) Cruse, K. und H. Stöhr, Z. Elektrochem. 56, 561 (1952).

gebracht und dort einer erneuten Auswaschung bei 80° über eine Woche unterzogen, um der völligen Entfernung überschüssiger Ionen aus dem Harz sicher zu sein. Dann wurde bei ziemlich schnell fließendem Leitfähigkeitswasser (50 cm^3/min) der Widerstand zunächst in der Harzzelle, dann in der nur mit Wasser gefüllten Zelle gemessen. Die Messungen wurden mehrmals wiederholt und streuten etwa 2 bis 3% um den Mittelwert.

Zur Messung wurde stets eine neue Probe des gekörnten Harzes in die Zelle eingeführt. Man konnte eine Probe in der Zelle zwischen den Messungen mit einem Glasstabe gründlich umrühren, wodurch sich die Lagerung der einzelnen Körner gegeneinander erheblich verändert, und fand dennoch die gleichen Widerstandswerte. Desgleichen konnte man verschiedene Proben desselben Harzes nacheinander einfüllen, vorausgesetzt, daß man die gleiche durch Sieben erhaltene Fraktion der Korngröße verwendete, und erhielt ebenfalls nach Berücksichtigung der veränderten Zellkonstanten stets die gleiche Leitfähigkeit, wie Tab. 5 ausweist.

Tabelle 5
Zur Reproduzierbarkeit der Leitfähigkeitsmessung

Harzprobe Nr.	$R\ (\Omega)$	Höhe der Zelle (cm)	Querschnitt (cm^2)	C (cm^{-1})	K ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)
1	$2{,}1 \cdot 10^4$	3,88	0,917	4,23	$2{,}018 \cdot 10^{-4}$
2	$1{,}79 \cdot 10^4$	3,30	0,917	3,60	$2{,}010 \cdot 10^{-4}$
3	$1{,}91 \cdot 10^4$	3,55	0,917	3,87	$2{,}028 \cdot 10^{-4}$
4	$1{,}55 \cdot 10^4$	2,96	0,941	3,14	$2{,}030 \cdot 10^{-4}$

Heymann und O'Donnell[21]) haben anders gearbeitet: Sie beluden ein und dieselbe Probe des Harzes nacheinander mit den verschiedenen Kationen durch Beschicken der Zelle mit entsprechenden Lösungen, verdrängten die überflüssige Lösung durch destilliertes Wasser und wuschen so lange nach, bis kein Anion mehr nachweisbar war. Dann wurde die Leitfähigkeit gemessen, das aufgenommene Metall mit Säure verdrängt und mit einem neuen Kation wiederbeladen. Der Vorteil der besseren Vergleichbarkeit ist unverkennbar. Wir haben jedoch diese Methode nicht verwendet, weil die Austauschgeschwindigkeit unseres Harzes zu gering ist und weil die Wasserstofform des Harzes zunächst mit schwacher Natronlauge in die Natriumform überführt werden muß, ehe eine neue Beladung mit anderen Metallionen durchgeführt werden kann. Wir befürchteten – vielleicht zu Unrecht, vgl. Abb. 4 –, daß hierbei phenolische OH-Gruppen störend am Austausch teilnehmen würden.

3. Berechnung der Leitfähigkeit des Austauschers aus der gemessenen Leitfähigkeit des Gemenges

Die gemessene Leitfähigkeit ist die resultierende Leitfähigkeit eines zweiphasigen heterogenen Gemenges aus Wasser und gequollenen Harzkörnern[22]).

Die Leitfähigkeit eines solchen Gemenges setzt sich nicht etwa additiv in Volumenanteilen[23]) aus den Komponenten zusammen. Vielmehr leitete Son Frey[24]) anläßlich der Berechnung der Leitfähigkeit verschiedener heterogener Metall-Legierungen folgende allgemein gültige Formel ab:

$$K_m = K_a \frac{1 - 2\beta + \beta^3 + 2s\beta - 2s\beta^2 + 2s^3\beta^2 - s^4\beta^2}{1 - \beta + 2s\beta - 3s^2\beta + 2s^3\beta} \quad [40]$$

Dabei bedeutet

$$\beta = \frac{K_a - K_b}{K_a}, \quad [41]$$

während s durch

$$s = \cos\left(60° + \frac{1}{3}\varphi\right) + \frac{1}{2} \quad [42]$$

und

$$\cos\varphi = 2V_a - 1 \quad [43]$$

gegeben ist.

V_a und K_a bedeuten den Volumenbruch, bzw. die spezifische Leitfähigkeit der besser leitenden Komponente, V_b und K_b entsprechend der schlechter leitenden Komponente, $V_a + V_b = 1$. Die Formel [40] läßt sich in eine gemischt-quadratische Gleichung in bezug auf β auflösen

$$\beta = \frac{K_a(2-2s) - K_m(1-2s+3s^2-2s^3)}{2K_a(1-2s+2s^3-s^4)} \pm \sqrt{\left(\frac{K_a(2-2s) - K_m(1-2s+3s^2-2s^3)}{2K_a(1-2s+2s^3-s^4)}\right) - \frac{K_a - K_m}{K_a(1-2s+2s^3-s^4)}}$$

Um aus der gemessenen mittleren Leitfähigkeit K_m und der Leitfähigkeit des Wassers, die je nachdem die besser leitende oder schlechter leitende Komponente, also $\varkappa_a$ oder $\varkappa_b$ bedeuten kann, die Leitfähigkeit des gequollenen Harzes ausrechnen zu kön-

[21]) Heymann, E. und J. J. O'Donnell, J. Coll. Sci. 4, 405 (1949).

[22]) Sie ist keineswegs identisch mit der Leitfähigkeit des Harzes selbst, wie Heymann und O'Donnell annehmen.

[23]) Zu bestimmen aus den geometrischen Dimensionen der Zelle (Gesamt-Volumen) und der Einwaage und der Dichte des Harzes.

[24]) Son Frey, O. S., Z. Elektrochem. 38, 260 (1932).

nen, bedient man sich zweckmäßig einer graphischen Darstellung. In Abb. 8 ist der Wert $\frac{K_m}{K_a}$ als Funktion des Volumenbruchs V_a mit dem Parameter β wiedergegeben. Wenn das Wasser die besser leitende Komponente darstellt, trägt man den Wert $\frac{K_m}{K_a}$ über dem experimentell ermittelten Werte des Volumenbruches auf und findet so durch Extrapolation den zugehörigen Wert β. Aus Gl. [41] ergibt sich dann sofort K_b. Wenn Wasser die schlechter leitende Komponente ist, seine Leitfähigkeit also mit $\varkappa_b$ bezeichnet werden muß, findet man experimentell den Wert $\frac{K_b}{K_m}$, der zu

$$\frac{K_b}{K_m} = \frac{K_b/K_a}{K_m/K_a}$$

erweitert werden kann.

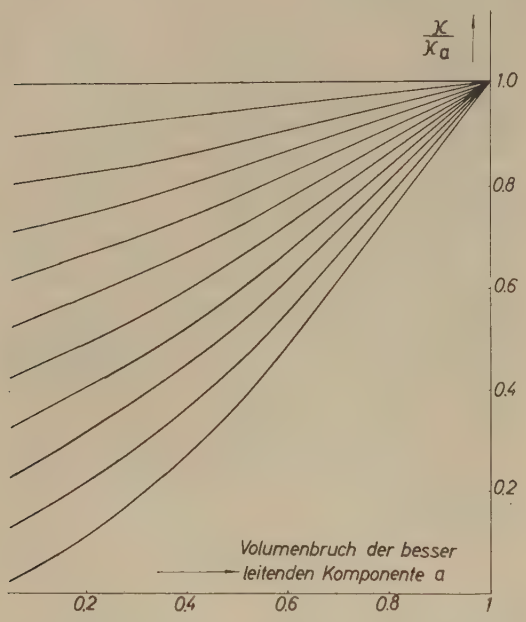


Abb. 8. Diagramm zur Berechnung der wahren Leitfähigkeit des gequollenen Harzes aus der mittleren Leitfähigkeit K_m des Gemenges mit Wasser. Die spez. Leitfähigkeit der besser leitenden Komponente K_a wurde gleich 1 gesetzt

Der Zähler dieses Ausdruckes bildet in Abb. 8 den Funktionswert über $V_a = 0$, der Nenner denjenigen über $V_a = V_a$. Man muß also aus den Kurven der Abb. 8 diejenige aussuchen, bei der das Verhältnis der Ordinaten über $V_a = 0$ und $V_a = V_a$ den gemessenen Wert $\frac{\varkappa_b}{K_m}$ ausmacht. Zu dieser Kurve gehört ein bestimmter Wert β, woraus sich dann nach Gl. [41] wieder $\varkappa_a$ ergibt.

Diese graphische Versuchsauswertung hat nicht nur den Vorteil der sehr viel geringeren Rechenarbeit, sondern ist auch sehr viel anschaulicher, weil der unübersichtliche Wert s nicht mehr vorkommt. So sieht man beispielsweise, daß die unterste Kurve in Abb. 8 ($\beta = 1$) um so besser erreicht wird, je größer der Unterschied in der Leitfähigkeit der beiden Komponenten ist. Das führt zu einer experimentellen Prüfung der von Son Frey aufgestellten Formel. Hierzu läßt man an Stelle von destilliertem Wasser eine Salzlösung, die das Kation des Austauscherharzes enthält, und deren Leitfähigkeit so hoch ist, daß die Eigen-Leitfähigkeit des Harzes vernachlässigt werden kann, die Körner des Austauschers umspülen. Aus dem so gemessenen Wert K_m wird aus der Kurve $\beta = 1$ der Volumenbruch V_a abgelesen und mit dem experimentell bestimmten Volumenbruch verglichen. Tab. 6 zeigt die gute Übereinstimmung zwischen dem nach Son Frey berechneten und dem experimentell gefundenen Volumenbruch.

Tabelle 6

Zur Nachprüfung der Berechnung der wahren Leitfähigkeit des Harzes nach Son Frey

Harz	K_m	K_a	K_m/K_a	Volumenbruch des Harzes aus Leitfähigkeit	Volumenbruch des Harzes durch Wägen und aus den geom. Dim.
Zn	$6{,}22 \cdot 10^{-3}$	$2{,}186 \cdot 10^{-2}$	0,284	0,591	0,586
Na	$4{,}77 \cdot 10^{-2}$	$1{,}64 \cdot 10^{-1}$	0,2912	0,583	0,575

4. Bestimmung der Austauschgleichgewichte

Austausch mit der Na-Form: Es wurde je 1 g des lufttrockenen Austauschers in seiner Na-Form in ein Reagensglas eingefüllt und mit je 10 cm³ einer Lösung, die das zum Austausch angebotene Ion als Chlorid enthält, überschichtet, das Reagensglas zugeschmolzen und der ganze Ansatz mit 8 bis 13 Proben in einem Thermostaten bei 20° eine Woche lang geschüttelt, obwohl zum Einstellen des Gleichgewichtes 3 Tage genügen. Danach wurde das Harz in einer Glasfilternutsche von der Lösung getrennt und einen Tag in etwas destilliertem Wasser stehengelassen, um etwaigem in das Harzgerüst eingedrungenen, nicht ausgetauschten Elektrolyt Gelegenheit zu geben, wieder

herauszudiffundieren. Dieses Wasser wurde mit der wässerigen Lösung vereint und quantitativ auf Metallion und Na-Ion analysiert. Das Harz wurde quantitativ mit 1 n-HCl eluiert und das Eluat ebenfalls auf Metallion und Na-Ion analysiert. Wir haben in dieser Versuchsreihe Wert darauf gelegt, beide Kationen sowohl im Austauscher wie in der Lösung einzeln zu bestimmen, obwohl rein rechnerisch eine einzige Bestimmung genügt hätte.

Austausch mit der H-Form: Weiter wurde je 1 g des lufttrockenen Austauschers in seinen verschiedenen Formen mit 10 cm^3 Salzsäure verschiedener Konzentration 3 Tage lang geschüttelt. (Eine Pufferlösung, deren Salzgehalt hätte stören können, haben wir nicht verwandt.) Darauf wurde in der wässerigen Lösung der p_H-Wert potentiometrisch mit einer Glaselektrode und im abgetrennten Austauscher der Metallgehalt analytisch bestimmt.

Zusammenfassung

1. Es wurde ein Ionenaustauscher hergestellt, der neben Resorcin und Formaldehyd als Trägerharz Anthranilsäure enthielt, die mit Schwermetallionen, besonders Zinkionen, komplexe Salze liefert. Der Austauscher nimmt bevorzugt diese Schwermetalle auf.

2. Es wurden bei 20, 40, 60 und 80° die spezifische Leitfähigkeit des gequollenen Austauschers in der Säureform und in der Zn, Co, Ni, Cu, Ba, Ca, K, Na und Li-Form gemessen. Die spezifische Leitfähigkeit der Säureform und der Schwermetallformen liegt bei etwa $10^{-7}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$, die der Alkaliformen bei etwa $10^{-4}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$, während die Erdalkaliformen dazwischen bei ungefähr $10^{-6}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ liegen. Die unterschiedliche Leitfähigkeit wird auf vollständige Dissoziation und starke Quellung in den Alkaliformen, vollständige Dissoziation und schwächere Quellung in den Erdalkaliformen und geringe Dissoziation und schwächere Quellung in der Säureform und den Schwermetallformen zurückgeführt.

3. Es wurden die Austauschgleichgewichte zwischen dem Natrium-Ion, bzw. dem Wasserstoff-Ion und den anderen oben angeführten Ionen bestimmt. Die Gleichgewichte mit dem Natrium-Ion ergeben eine von der Konzentration unabhängige Selektivitätskonstante. Die Gleichgewichte mit dem Wasserstoff-Ion lassen sich verstehen, wenn man eine Rückdrängung der Dissoziation der Säure durch Neutralsalze und eine gegenseitige Rückdrängung der Dissoziation der Säure und des Komplexsalzes im Gleichgewicht mit den Schwermetallformen annimmt; für den letzteren Fall wird ein besonderer Mechanismus diskutiert.

4. Die aus Leitfähigkeiten und Austausch-Gleichgewichten zu berechnenden Dissoziationsgrade der einzelnen Austauscherformen stimmen leidlich überein; die Unterschiede sind auf unterschiedliche Aktivitätskoeffizienten zurückzuführen.

Diskussion

H. Köhler (Düsseldorf): Darf ich fragen, wie Sie sich die chemische Konstitution des von Ihnen benutzten Austauschharzes vorstellen. Das Harz ist durch Mischkondensation von Formaldehyd mit Resorzin und Anthranilsäure hergestellt worden. Wie greift das Formaldehyd an der Anthranilsäure an? Man müßte doch in Analogie zur Reaktion von Anilin und Formaldehyd annehmen, daß eine Reaktion an der Aminogruppe der Anthranilsäure stattfindet und daß dadurch das von Ihnen angegebene Schema über die komplexe Bindung des Zn gestört wird. Oder man muß Ihre Ergebnisse so auffassen, daß eine derartige Störung der Bindung nicht stattfindet und demgemäß das Formaldehyd nicht an der NH_2-Gruppe sondern am Kern der Anthranilsäure angreift.

A. Richter (Wolfen): Ein derartiger zinkspezifischer Austauscher würde z. B. für die Wiedergewinnung des Zinks aus verbrauchten zinkhaltigen Viskosespinnbädern von Interesse sein. Die Synthese des Anthranilsäureaustauschers ist ein weiterer Beitrag zu den Bemühungen, metallspezifische Harzaustauscher zu schaffen (vgl. Das Kaliumspezifische Harz von Skogseid, die Chelatharze von Gregor). Wenn auch bei dem Anthranilsäureharz Zink bevorzugt ausgetauscht wird, so ist doch die Frage der Begleitmetallionen in der zu behandelnden Lösung zu beachten. Als Beispiel sei die Entkupferung des Waschwassers $CuCl_2$-haltiger Röstgase einer chlorierenden Röstung angeführt. Erst als enthärtetes Wasser zum Waschen der Abgase verwendet wurde, gelang eine gute Entkupferung mittels eines H-Austauschers, da keine konkurrierenden zweiwertigen X-Ionen wie Ca^{++} und Mg^{++} die Austauscherkapazität mit beanspruchten.

F. Helfferich (Göttingen): Ich möchte eine Deutung vorschlagen, die in einem Punkt geringfügig abweicht, aber zu den gleichen Ergebnissen führt. Messungen der Beweglichkeit von Ionen in handelsüblichen Ionenaustauschern haben ergeben, daß 2-wertige Ionen um rund eine Zehnerpotenz, 3-wertige Ionen um rund zwei Zehnerpotenzen langsamer sind als einwertige. Man deutet die Erscheinung mit einer stärkeren elektrostatischen Bremsung der Ionen höherer Ladung in den Kraftfeldern („Potentialtöpfen") der Festionen. Für das Vorliegen einer solchen Bremsung, die naturgemäß für Ionen höherer Ladung stärker sein muß, sprechen folgende experimentelle Ergebnisse:

1. Gegenionen werden in Austauschern fast durchweg erheblich stärker gebremst als Ionen vom Vorzeichen der Festionen: so sind i. a. Anionen in Kationenaustauschern schneller als Kationen.

2. Eine Entquellung des Austauschers durch Erhöhung der Konz. der Lösung, mit der sich der Austauscher in Gleichgewicht befindet, erhöht die (durchschnittliche) Beweglichkeit der Gegenionen (weil die zusätzlich eindringenden Ionen die Kraftfelder der Festionen verschmieren). Hier wird die Änderung der Fließgröße f also von einer Veränderung der elektrostatischen Verhältnisse überkompensiert.

3. Der Unterschied in der Beweglichkeit zwischen 1-wertigen Ionen und 2-wertigen Ionen wird auch beobachtet bei gleichzeitiger Messung am selben Austauscher, der zum Teil mit dem 1-wertigen, zum Teil mit dem 2-wertigen Ion beladen ist.

Es scheint mir daher naheliegend, den Effekt nur zum Teil auf die zweifellos vorhandene Änderung der Fließgröße zu schieben, zum anderen Teil aber auf eine Änderung von φ beim Übergang zu Ionen anderer Wertigkeit.

Schlußwort: E. Jenckel (Aachen):

Zur Frage von Herrn Köhler verweise ich auf die ausführlicheren Mitteilungen im Text.

Zur Frage von Herrn Richter bemerke ich, daß natürlich hinreichende Mengen von Erdalkalien die Schwermetallaufnahme stören können. Wie man jedoch aus unseren Versuchen sieht, muß man erhebliche Konzentrationen dieser Störmetalle zugegen haben, weil die Schwermetalle in ihrer Aufnahme stark bevorzugt werden.

Die Bemerkungen von Herrn Helfferich über die Beweglichkeit ein- und mehrwertiger Ionen mögen zutreffen, ich bezweifle jedoch, ob sie an dieser Stelle den wesentlichen Teil ausmachen. Insbesondere würde mir, wenn es sich nur um elektrostatische Effekte handelte, es ganz unverständlich erscheinen, daß die Leitfähigkeiten nur bei Zimmertemperatur, nicht aber bei erhöhter Temperatur in ihren Temperaturkoeffizienten sich so stark unterscheiden. Im übrigen sei noch darauf hingewiesen, daß hier unter Fließvermögen nicht die Verschieblichkeit langer Kettenmoleküle gegeneinander verstanden wird, welche ja im vernetzten Material gar nicht möglich ist, sondern gerade die Verschieblichkeit kleiner Segmente, vielleicht bestehend aus wenigen Grundmolekülen. Diese ist wesentlich für die sogenannte Einfriertemperatur beim Übergang aus der Schmelze in den Glaszustand und hier für die Leichtigkeit, mit der ein Ion durch das Harz wandert.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Ifi-Druck, Werk- und Kunstdruck-GmbH., Mainz

Wo fehlt eine?

Wir liefern alle Marken gegen bequeme Monatsraten, Anzahlung schon ab 4.- Postkarte genügt und Sie erhalten kostenlos unseren großen Schreibmaschinen-Ratgeber Nr. 339 I

NÖTHEL+CO·Göttingen

Einbanddecken

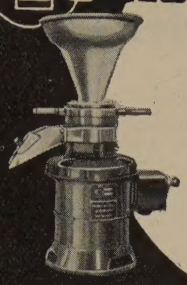
für **Kolloid-Zeitschrift**
in Ganzleinen mit Präge für die Bände 142 und 143 (jeweils 2 Bände für einen Einband)

sind lieferbar

Preis DM 3,50
zuzüglich Portospesen

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt · Holzhofallee 35

PUC-KOLLOIDMÜHLEN



lösen auch Ihre Feinstzerkleinerungs-, Emulgier-, Homogenisier- und Dispergierprobleme.

Äußerste Feinheit!
Hohe Stundenleistung!
Gute Rentabilität!

KOLLOIDTECHNIK
PROBST & CLASS GMBH RASTATT/BADEN

Thermodynamische Grundlagen der physikalischen Chemie

Von Dr. Ing. **Hermann Schunck**, Bonn

VIII, 258 Seiten mit 108 Abb., 1953. Brosch. DM 31,—, geb. DM 33,—

Aus dem Inhalt: Begriffe und Gesetze der Thermodynamik (Phasen, Zustandsvariable und Zustandsgleichung — Die Zustandsgrößen — Arbeit und Wärme bei beliebigen Zustandsänderungen — Die Anwendung der thermodynamischen Gesetze auf chemische Reaktionen). Anwendungen (Reaktionen zwischen festen und flüssigen Körpern — Reaktionen zwischen Gasen, Homogene Gasreaktionen — Reaktionen von Gasen mit reinen, festen oder flüssigen Körpern — Reaktionen von Gasen mit flüssigen Mischphasen — Reaktionen von nicht dissoziierenden Stoffen in Mischungen und Lösungen — Reaktionen in elektrolytischen Lösungen — Reaktionen zwischen Elektroden und elektrolytischen Lösungen).

Books on thermodynamics are so nnmerous that any author responsible for an addition to the long list must justify this action. One asks, before opening this book, whether it contains something that is not in its predecessors, or if it treats its subject with a different emphasis. Perusal of its contents gives a positive answer to both queries... More than 100 illustrations are included, and from the opening pages of the book to its end the reader is kept in close and wholesome contact with experimental fact. It iss a lively, enthusiastic, and, in the reviewers's estimate, a successful exposition of the thermodynamic method of reference states to a variety of physicochemical themes... Dr. Schunck's book is doubly welcome. It is meritorious in itself, and it also signals a revival of post-war physical chemistry in Germany.

E. A. Moelwyn-Hughes in: Chemistry & Industry

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

1956 beginnen zu erscheinen:

Fortschritte der physikalischen Chemie

Herausgegeben von Prof. Dr. **WILHELM JOST**

Direktor des Instituts für physikalische Chemie der Universität Göttingen

Die Sammlung soll daher Berichte aus allen Gebieten der reinen und angewandten Physikalischen Chemie bringen.

Die Darstellungsform soll für weitere Kreise der chemischen und physikalischen Wissenschaft und Praxis und der Nachbarwissenschaften verständlich und anregend sein. So soll mit den Jahren eine handbuchartige Sammlung über das weite Gebiet der Physikalischen Chemie entstehen, welche alle jeweiligen Fortschritte umfassen soll und sich dauernd erneuert.

Die Bände erscheinen zwanglos in verschiedenem Umfang im Oktavformat. Jeder Band ist selbständig und einzeln käuflich. Für den einzelnen Beitrag ist ein durchschnittlicher Umfang von 5 – 6 Bogen (ca. 80—100 Seiten) vorgesehen.

Als erste Bände sind in Vorbereitung:

100 Jahre Chlorknallgas Von Prof. Dr. E. Cremer-Innsbruck

Chemische Relaxation.
Untersuchungen sehr schnell verlaufender Lösungsreaktionen
Von Dr. M. Eigen-Göttingen

Physikalische Chemie des Fluors und Fluorwasserstoffes
Von Dr. E. U. Franck-Göttingen

Chemische Reaktionen in Stosswellen
Von Prof. Dr. M. Greene und Dr. H. Toennies-Providence/R. J.

Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen
Von Dr. B. Honigmann-Berlin

Die Zwischenzustände bei den Reaktionen mit festen Stoffen
Von Prof. Dr. G. F. Hüttig-Graz

Diffusion. Methoden der Messung und Auswertung
Von Prof. Dr. W. Jost-Göttingen

Der Kirkendall-Effekt
Von Prof. Dr. W. Jost-Göttingen

Binäre Flüssigkeitsmischungen
Von Dr. Fr. Kohler-Chapel-Hill, N. C.

Amperometrische Titrationen Von Dr. N. Konopik-Wien

Deformationsvorgänge bei Cellulose
Von Prof. Dr. O. Kratky-Graz

Ausgewählte Methoden zur Reindarstellung von Substanzen
Von Dr. L. Sieg-Essen und Dr. H. Röck-Göttingen

Roentgenographische Bestimmung der Elektronenverteilung in Kristallen
Von Prof. Dr. H. Witte und Dr. E. Wölfl-Darmstadt

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mit Spannung erwartet - soeben erschienen:

LINUS PAULING
Nobelpreis für Chemie 1954

Chemie - eine Einführung

Nach der 2. Auflage von GENERAL CHEMISTRY ins Deutsche übertragen von F. Helfferich, Göttingen.

1956. VIII, 624 Seiten mit 1 Bildnis, 191 Abbildungen, 39 Tabellen und 3, teils mehrfarbigen Tafeln. Kunststoffeinband DM 32,—

„In diesem Buch habe ich versucht, eine Einführung in die Chemie zu geben, die von den neuesten bahnbrechenden Erkenntnissen, insbesondere auf theoretischem Gebiet, ausgeht. Der Entwicklung der chemischen Theorie in den letzten Jahrzehnten hat nunmehr die geeignete Grundlage für das Studium der Chemie als Ganzes geschaffen. Unsere Kenntnis der Elektronenstruktur von Molekeln erfaßt gleichermaßen anorganische Komplexe wie organische Verbindungen. Ich bin der Ansicht, daß eine Behandlung der Molekularstruktur, die vom Atombau ausgeht, für jeden Studenten die beste Einführung in die Chemie darstellt. Ich hoffe, daß dieses Buch dazu beitragen wird, Studenten in der ganzen Welt zu einem gründlichen Wissen und Verstehen der Chemie zu verhelfen."

Aus dem Vorwort des Verfassers für die deutsche Ausgabe

HANS FROMHERZ

Physikalisch-chemisches Rechnen in Wissenschaft und Technik

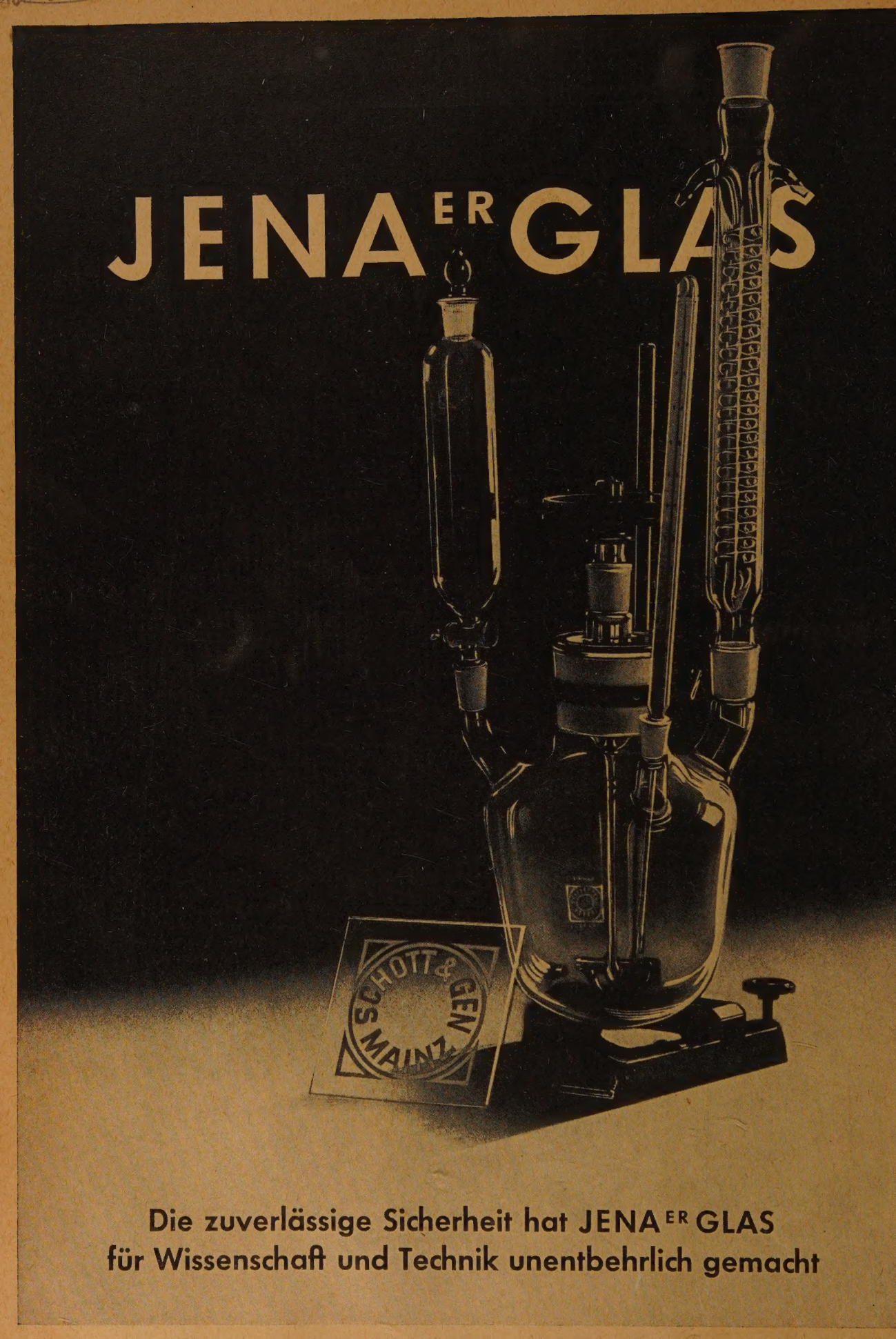
1956. XII, 316 Seiten mit 40 Abbildungen. Ganzleinen DM 32,50

Dieses Buch gibt den Lehrsätzen und Formeln der physikalischen Chemie Gestalt und Leben durch Anwendung auf vielerlei Probleme und Fragestellungen in Wissenschaft und Technik. Dem Studierenden der Chemie und Physik hilft es beim Einüben der Rechenmethoden der physikalischen Chemie. Dem Chemiker, Physiker, Chemie-Ingenieur und Chemotechniker in der Praxis dient es als Merkbuch und Gebrauchsanweisung für die unzähligen Anwendungen der physikalischen Chemie in der Technik. Dem wissenschaftlich arbeitenden Chemiker, Physiker und Mediziner will es ein zeitsparendes Nachschlage- und Kontrollbuch sein für immer wiederkehrende typische Rechenverfahren in der physikalischen Chemie.

Prospekte mit Inhaltsübersicht und Probeseite senden wir Ihnen auf Verlangen kostenlos zu.

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM/BERGSTR.

JENA ER GLAS



Die zuverlässige Sicherheit hat JENA ER GLAS für Wissenschaft und Technik unentbehrlich gemacht